



산소 유량별 플라즈마 방출광원 세기에 따른 전자온도 진단과 산화주석박막 특성연구

박혜진, 최진우, 조태훈, 윤명수, 권기청*

광운대학교 전자바이오효리학과

Study on Electron Temperature Diagnostic and the ITO Thin Film Characteristics of the Plasma Emission Intensity by the Oxygen Gas Flow

Hye Jin Park, Jin-Woo Choi, Tae Hoon Jo, Myoung Soo Yun, Gi-Chung Kwon*

Department of Electrical and Biological Physics, Kwangwoon University, Seoul 01897, Korea

(Received February 15, 2016 ; revised February 26, 2016 ; accepted February 29, 2016)

Abstract

The plasma has been used in various industrial fields of semiconductors, displays, transparent electrode and so on. Plasma diagnostics is critical to the uniform process and the product. We use the electron temperature of the various plasma parameters for the diagnosis of plasma. Generally, the range of the electron temperature which is used in a semiconductor process used the range of 1 eV to 10 eV. The difference of electron temperature of 0.5 eV has a influence in plasma process. The electron temperature can be measured by the electrical method and the optical method. Measurement of electron temperature for various gas flow rates was performed in DC-magnetron sputter and Inductively Coupled Plasma. The physical properties of the thin film were also determined by changing electron temperatures. The transmittance was measured using the integrating sphere, and wavelength range was measured at 300 ~ 1100 nm. We obtain the thin film of the mobility, resistivity and carrier concentration using the hall measurement system. As to the electron temperature increase, optical and electrical properties decrease. We determine it was influenced by the oxygen flow ratio and plasma.

Keywords : DC-magnetron sputtering, Inductively Coupled Plasma, Double Langmuir Probe, Line ratio method, Electron temperature

1. 서 론

산화인듐주석(ITO : Indium Tin Oxide)은 투명도 전성 산화막(TCO : Transmittance Conductive Oxide)의 종류로써 평판 디스플레이, 박막형 태양전지, 광전자 소자 등 투명전극으로 많이 활용되고 있다[1,2]. 투명전극으로 사용되기 위하여 90% 이상의 가시광

영역에서의 광 투과도가 필요하며, $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은 비저항이 요구된다. ITO 박막은 공정 압력, 인가 파워, 기판 온도, 공정 가스 분압 등 다양한 변수에 의해 박막의 전기적, 광학적 특성을 결정하게 된다. ITO 박막 증착공정의 변수는 플라즈마의 특성에 영향을 주며, 특히 플라즈마의 전자온도(T_e : Electron temperature)와 전자밀도(n_e : electron density)에 영향을 미치게 된다.

전자온도를 측정하는 방식은 전기적 탐침방법과 광학적 방법으로 나뉘어 사용되어지고 있다. 전통적으로 사용되고 있는 전기적 탐침방법은 다양한 종류의 랑뮤어 탐침(Langmuir probe)을 사용하여 측

*Corresponding Author: Gi-Chung Kwon

Department of Electrical and Biological Physics, Kwangwoon University
Tel: +82-2-940-5479
E-mail: gckwon@kw.ac.kr

정한다. 랑뮤어 탐침은 얇은 텅스텐 팁을 챔버안에서 발생하는 플라즈마에 삽입하여 인가한 전압에 대한 전류를 측정한다. 그 때 측정된 전류-전압 곡선 (I-V curve)을 해석하여 이온밀도, 전자 에너지 분포 함수(EEDF: Electron Energy Distribution Function), 전자온도, 플라즈마 전위 등을 구할 수 있다[3]. 광학적 방법은 플라즈마 방출광원에서 여기된 상태가 다른 두 파장의 비율을 측정하는 방법인 line ratio method를 이용하여 측정할 수 있다[4-6]. 본 연구는 랑뮤어 탐침의 종류중 하나인 더블 랑뮤어 탐침 (DLP: Double Langmuir Probe)과 line ratio method를 이용하여 직류 마그네트론 스퍼터(DC-magnetron sputter)에서 공정 가스 비율별 전자온도를 측정하였으며, 전자온도와 ITO 박막과의 상관관계를 확인하였다.

2. 실험방법

유도결합 플라즈마(ICP : Inductive Coupled Plasma)에서 발생하는 플라즈마 스펙트럼을 이용하여 계산한 전자온도와 대표적인 전기적 탐침인 더블 랑뮤어 탐침(DLP : Double Langmuir Probe)으로 측정된 값을 비교하였다. 플라즈마 방출광으로부터 나오는 스펙트럼 세기를 측정하여 line ratio method를 이용하여 전자온도를 계산하였다. 원자의 에너지 준위와 전자의 충돌로 인해 i 준위로 여기된 경우, 이런 원자들은 더 낮은 준위인 1 준위로 낮아지면서 빛을 방출하게 된다. 이 때 전이 과정에서 방출되는 빛의 세기는 다음과 같다.

$$I_{ij} = n_0 n_e \int_0^\infty \sigma_{ij}^{Opt}(E) f(E) \left(\frac{2E}{m_e}\right)^{1/2} dE \quad (1)$$

식 1에서 n_0 는 기저상태의 밀도, n_e 는 전자밀도, $\sigma_{ij}^{Opt}(E)$ 는 방출광 충돌단면적(Optical emission cross section), m_e 는 전자의 질량, $f(E)$ 는 전자 온도 분포 함수이다. 방출광 충돌단면적은 다음과 같은 식을 만족한다.

$$\sigma_{ij}^{Opt} = \frac{A_{ij}}{\sum_{l < i} A_{il}} \sigma_i^{App}(E) \quad (2)$$

맥스웰 전자 온도 분포 함수를 식 2에 대입하면 $i \rightarrow j$ 과정에서 빛이 방출하는 세기를 계산할 수 있으며, 이때 빛의 세기는 전자온도의 함수가 된다. 다른 전이 과정인 두 개의 빛의 세기를 비교하면 식 3을 만족한다.

$$\frac{I_{ij}^{Obs}}{I_{ab}^{Obs}} = \frac{\int_{E_1}^\infty \sigma_{ij}^{Opt}(E) \exp[-E/kT_e] E dE}{\int_{E_2}^\infty \sigma_{ab}^{Opt}(E) \exp[-E/kT_e] E dE} \quad (3)$$

여기된 상태에서 문턱에너지의 차이가 크거나 충돌단면적의 차이가 크면 정확한 전자온도를 구할 수 있다[5,7-9]. Line ratio method를 이용한 전자온도를 계산 시 전자온도(Electron temperature)[10]와 전자여기온도(Electron excitation temperature)[7]에 대한 학자들의 의견이 분분하다. 본 논문에서는 참고문헌[7]에 따라 전자온도라고 작성하였다. Chung 등 [7]의 논문에 따르면 탐침으로 측정된 전자온도와 OES를 이용하여 측정된 전자온도, 전자여기온도를 나타내었다. 이 결과 탐침으로 측정된 전자온도와 가장 유사한 값은 OES를 이용하여 line ratio 로써 얻은 전자온도와의 결과가 유사하였기에 전자온도라고 작성하였다.

유도결합 플라즈마는 1-turn의 안테나에서 13.56 MHz를 인가하였다. 인가전압은 100 W, 공정 압력을 20 mTorr를 시작으로 공정 가스를 Ar과 O₂를 주입하여 방전을 하였고, 산소 유량을 증가시켜 실험을 진행하였다. 방출된 플라즈마 스펙트럼과 전기탐침을 이용하여 전자온도를 계산 및 측정하였다. 이 결과를 이용하여 직류 마그네트론 스퍼터에서도 line ratio method를 이용하여 전자온도를 측정하였고, 전자온도의 변화에 따른 ITO 박막의 물성을 확인하였다.

그림 1은 실험에 사용한 직류 마그네트론 스퍼터의 개략도이며, 0.5 mTorr, 1 mTorr, 5 mTorr의 공정 압력에서 실험을 진행하였다. 사용한 ITO의 조성비로는 인듐 90%, 주석 10%의 순도 99.99%의 타겟을 사용하였으며, 기판은 5 cm × 5 cm크기와 0.7 mm

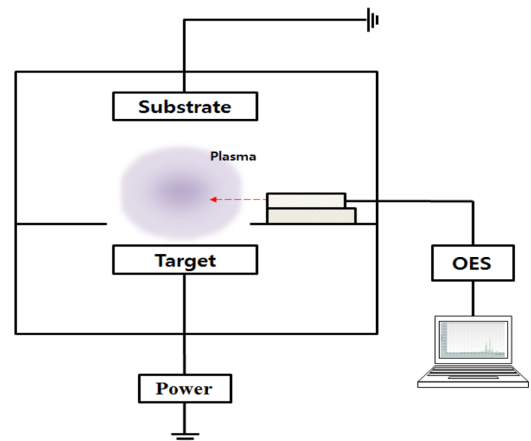


Fig. 1. Schematic diagram of DC-magnetron sputter.

의 두께를 갖는 soda lime glass를 사용하였다. 공정 초기 압력으로는 10^{-6} Torr에서 각 공정압력을 변화하여 실험을 하였다. 기판의 온도는 150°C 로 고정을 하였고, 기판의 바이어스는 인가하지 않았으며, 스퍼터 건의 인가전압은 100 W 이다. 증착 시간은 10분이며, 공정 가스는 $\text{O}_2/\text{Ar} = 0 \sim 0.2$ 의 비율로 Ar 가스 유량을 넣은 후 산소 유량을 변화시켰다. 공정 가스 비율에 따라 증착된 두께는 170 ~ 220 nm 의 범위내에서 증착이 되었다. 각 공정 압력에서 공정 가스의 비율에 따라 line ratio method를 이용한 전자온도의 변화를 확인하였다. 공정 압력은 가스를 주입한 후 Throttle valve를 이용하여 압력을 조절하였다. 주로 line ratio method는 Ar 플라즈마에서 사용할 수 있지만 Ar과 소량의 O_2 가스를 혼합할 경우에도 사용할 수 있다. 전자온도를 얻기 위해 같은 Ar의 다른 에너지레벨인 750.4 nm와 425.9 nm에서 플라즈마 방출광의 비를 측정하여 전자온도를 얻었다. 대부분의 논문에서 많이 사용되고 있는 공정 가스 유량비는 0.1이하에서 고품질 박막을 형성한다[11]. 따라서 0.1이하의 비율에서 실험을 진행하였으며, 공정 가스 유량비가 0.04의 비율일 때 전자온도가 크게 변화하는 것을 확인하였기에 공정 가스 유량비가 0, 0.04, 0.1일 때의 박막을 이용하여 전기적, 광학적 특성을 확인하였다. 광학적 특성은 적분구를 이용하여 300 ~ 1100 nm 범위에서의 투과율을 확인하였고, 전기적 특성을 알아보기 위하여 홀 측정기(Hall measurement system)를 이용하여 이동도(Mobility), 비저항(Resistivity), 캐리어농도(Carrier concentration)를 이용하여 전기적 특성을 알아보았다.

3. 실험결과

유도결합 플라즈마에서 플라즈마 방출광을 이용하여 line ratio method로 계산한 값과 전기적 탐침의 값이 정확한 값을 나타내는지에 대한 실험을 하였다. 그림 2는 20 mTorr의 공정 압력에서 Ar과 O_2 를 사용하여 O_2 가스 유량비를 증가시켜 측정한 전자온도를 나타내었고, 더블 랑뮤어 탐침(DLP)으로 측정한 전자온도와 line ratio method로 계산한 전자온도(Calculate by OES)를 나타낸다. 분광기(OES : Optical Emission Spectroscopy)로 측정한 750.4 nm와 425.9 nm를 이용하여 line ratio method로 전자온도를 얻었다. 탐침으로 측정한 값과 line ratio method로 계산한 전자온도의 값의 오차율은 20%내외로 나타나는 것을 확인하였다. ICP에서 광학적 방법으로 측정한 전자온도는 공간에 따른 누적된

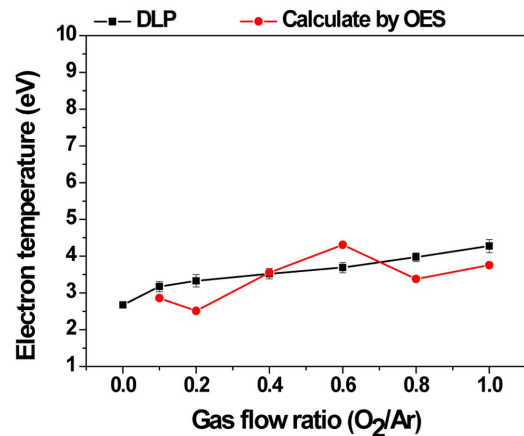


Fig. 2. Electron temperature measured by DLP and OES in ICP chamber.

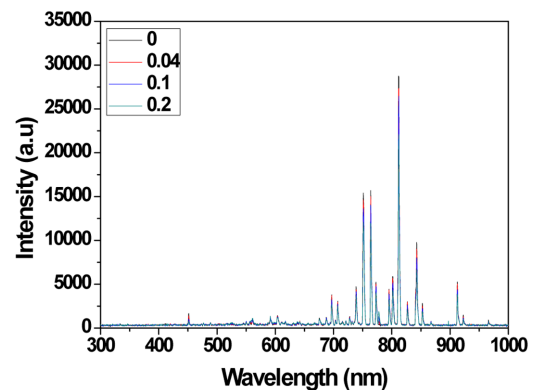


Fig. 3. Plasma emission spectrum according to gas flow ratio.

광량을 측정하였고, 전기적 탐침으로 측정한 전자온도는 극부적인 위치에서 전자온도를 측정하였기에 오차가 발생한 것으로 추정한다. 또한 공정 가스 유량비가 증가하면 전자온도도 함께 증가하는 것을 확인할 수 있었다. ICP의 실험내용은 광학적 방법과 탐침 결과의 오차율을 확인하기 위한 실험이었고, 광학적 방법으로 전자온도가 측정이 가능 여부를 확인하기 위한 실험으로 스퍼터를 이용하여 광학적방법만으로 전자온도를 확인하기 위한 실험을 하였다.

그림 2의 결과 값을 이용하여 직류 마그네트론 스퍼터에서의 전자온도를 line ratio method를 이용하여 측정하였고, 서로 다른 압력에서 공정 가스의 비율에 따라 전자온도의 변화를 확인하였다.

그림 3은 직류 마그네트론 스퍼터에서 ITO 증착 공정 시 산소 유량비를 변화하였을 때 발생하는 스펙트럼을 측정한 그래프이다. 분광기의 측정오차를 줄이기 위해서 수온램프를 이용하여 분광기를 보정(Calibration)하였으며, 노출시간(Integration time)을

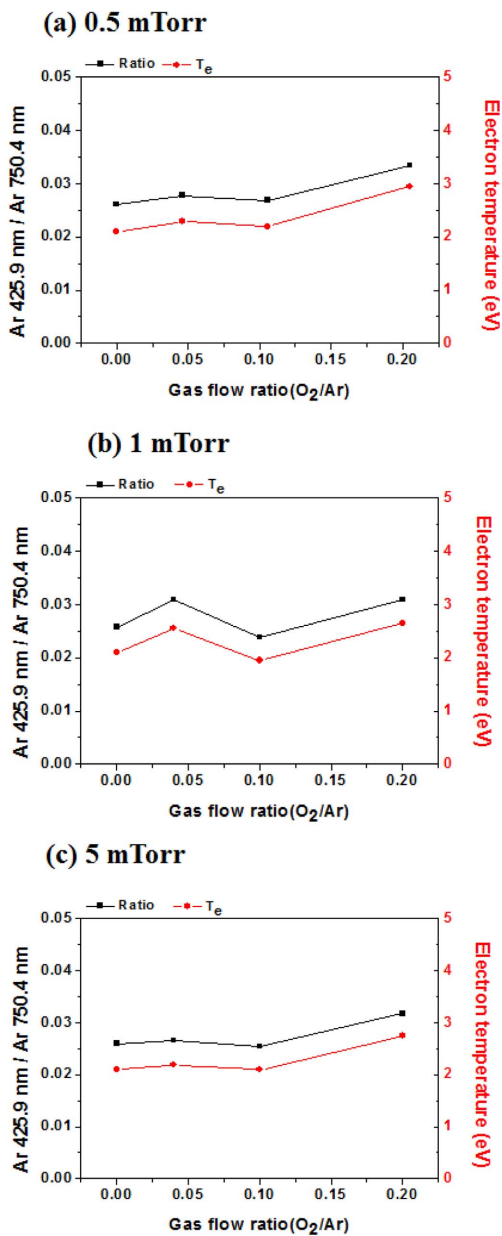


Fig. 4. Electron temperature(T_e) by pressure according to gas flow ratio.

변경하며 Intensity를 보정하였다. 모든 가스 비율에서 충분한 광량을 얻기 위해 노출시간(Integration time)을 100 ms로 고정하여 측정하였으며, 측정 가능한 범위로는 200 ~ 1100 nm까지 측정이 가능하였다. 하지만 300 nm 이하와 1000 nm 이상에서는 빛의 광량이 발생하지 않아, 파장의 관찰이 무의미하기에 300 ~ 1000 nm의 범위를 나타내었다. 실제로 측정된 스펙트럼의 세기를 이용하여 line ratio method로 전자온도를 얻었으며, 0.5 mTorr, 1 mTorr, 5 mTorr의 가스 유량별 전자온도는 그림 4와 같다. 각 압력에서 가스 유량비를 0에서 0.2까지 변화시켰을 때의 전자온도를 나타내었다. 직류 마그네트론 스

퍼터 챔버에서도 전체적으로 산소 가스 유량비가 증가할수록 전자온도도 증가하는 것을 확인하였다. 그림 4에서 압력에 따른 전자온도는 큰 차이를 확인할 수 없었다. 평균자유행로의 길이가 짧아질수록 충돌이 많아지면서 전자온도가 감소하는 경향을 보인다. 이와 같이 평균자유행로와 전자온도의 상관관계를 확인할 수 있다. 각 압력에 따라 평균자유행로를 계산해보면 0.5 mTorr일 때의 평균자유행로는 10 cm, 1 mTorr 일 때는 5 cm, 5 mTorr 일때는 1 cm로 계산할 수 있다. 본 논문에서의 평균자유행로의 차이가 작고, 사용한 압력의 범위가 너무 작기에 압력에 따라 전자온도의 차이가 없는 것으로 판단된다.

전자온도의 차이에 따른 박막 물성을 알아보기 위해 ITO를 증착하여 박막의 물성을 확인하였다. 0.04비율에서 전자온도가 증가하는 경향을 확인하였기에 가스 유량비가 0, 0.04, 0.1에서 증착된 박막의 전기적, 광학적 특성을 비교하였다.

박막의 전기적 특성을 알아보기 위하여 홀 측정기(Hall measurement system)을 이용하여 대표적인 전기적 특성인 이동도(Mobility), 비저항(Resistivity), 캐리어농도(Carrier concentration)을 얻었다. 박막의 광학적 특성을 알아보기 위해 적분구를 이용하여 투과율을 측정하였고, 박막의 투과 특성을 알아보기 위하여 가중치 평균 투과율($T_{W.A.T}$: Weight Average Transmittance)을 이용하여 측정된 샘플의 투과 스펙트럼 측정값으로 계산하였다. 다음 식 4는 가중치 평균 투과율을 계산하는 식을 나타내었다.

$$T_{W.A.T} = \frac{\int_{\lambda=300\text{ nm}}^{\lambda=1100\text{ nm}} T(\lambda)N_{\text{photon}}(\lambda)d\lambda}{\int_{\lambda=300\text{ nm}}^{\lambda=1100\text{ nm}} N_{\text{photon}}(\lambda)d\lambda} \quad (4)$$

식 4에서 적분구로 300 ~ 1100 nm의 범위에서 샘플의 투과율을 측정할 때, $T(\lambda)$ 는 투과된 스펙트럼, $N_{\text{photon}}(\lambda)$ 는 광 스펙트럼의 파장에 대한 광자수를 나타내고 있다.

그림 5는 각 압력별 가스 유량비의 변화에 따른 박막의 전기적 특성을 나타냈으며, 그림 6은 박막의 광학적 특성인 투과율을 나타내었다. 전기적, 광학적 특성에서 산소 가스 유량이 증가할수록 이동도가 감소하고, 비저항이 증가하는 등 전기적 특성이 저하되는 것을 확인하였고, 광학적인 특성에서도 산소 가스 유량이 증가할수록 투과율이 저하되는 것을 확인하였다. 이는 산소가 주입됨에 따라 첨가되는 산소의 유량에 의해 저급 산화물인 SnO와 InO가 생성됨에 따라 박막의 전기적 특성을 저하

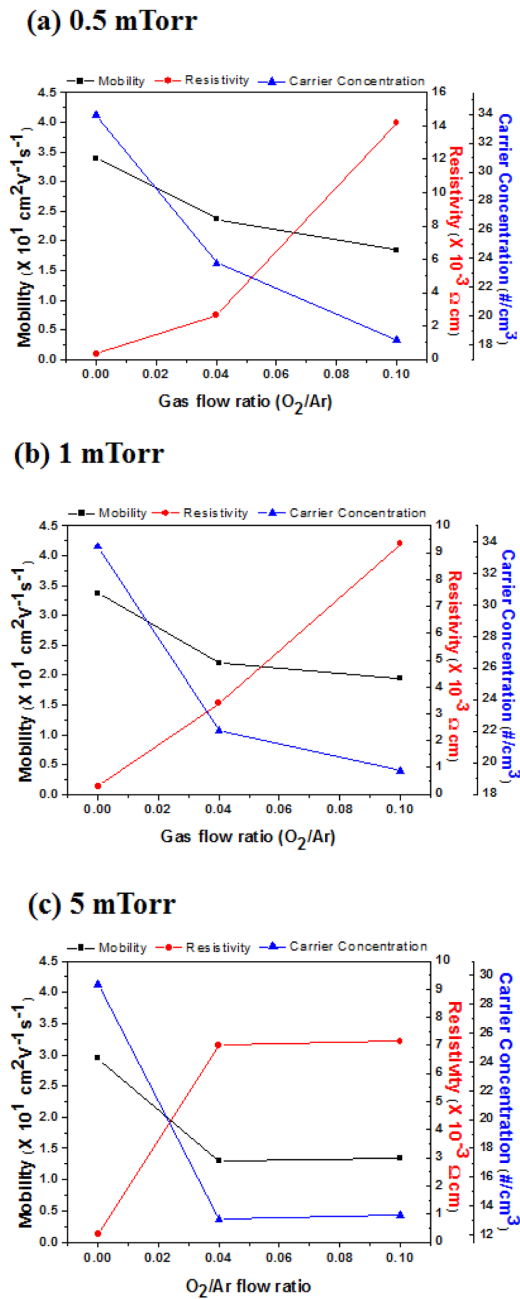


Fig. 5. Electrical properties by pressure according to gas flow ratio.

시킨 것으로 판단된다. 또한, In³⁺ 자리를 치환하면 Sn⁴⁺이온의 형성보다 Sn²⁺O의 형성과 박막의 거칠기가 증가하여 전기적, 광학적 특성이 저하된 것이라 추측된다[11-13].

일반적으로 산소 유량비가 증가할수록 전기적 특성과 광학적 특성이 악화되는 경향이 있으며, 산소 유량비가 0.1 이상에서는 전자온도가 증가함에 따라 전기적 특성과 광학적 특성이 모두 저하되는 것으로 판단된다. 산소 유량비가 0.1 이하일 때의 전

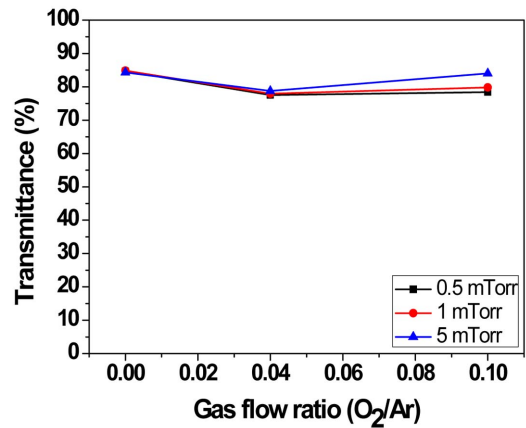


Fig. 6. Transmittance by pressure according to gas flow ratio.

자온도는 약 0.5 eV 이내로 차이가 있고, ITO 박막 투과율은 감소하는 경향을 확인하였다. 하지만 0.5 eV 이내 작은 범위의 전자온도 변화에서는 박막의 전기적 물성에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단된다. 박막의 전기적 물성에 영향이 없는 것으로 보아, 유량변화에 따른 ITO 박막 표면의 거칠기 등의 기하학적인 구조[11]를 형성하는데 플라즈마 물성의 영향을 받는 것으로 추정된다.

4. 결 론

본 연구에서는 ICP와 직류 마그네트론 스퍼터를 이용하여 전기적 탐침과 플라즈마 방출광원 스펙트럼을 이용하여 전자온도를 측정하였다. 이 때 전기적 탐침은 더블 랑뮤어 탐침을 사용하였고, 광학 스펙트럼은 대표적인 전자온도 계산법인 line ratio method를 이용하여 측정하였다. 이때의 전자온도와 line ratio method를 ICP에서 실험을 하여 비교한 후, 직류 마그네트론 스퍼터에서 전자온도와 ITO박막의 물성을 확인하였다. 산소 유량비가 증가할수록 전자온도가 증가하는 것을 확인할 수 있었고, 전자온도의 변화에 따라 박막의 전기적 특성 및 광학적 특성이 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 이때 0.5 eV이내의 작은 전자온도 변화에서는 ITO 박막 표면의 거칠기 등 기하학적인 구조로 인해 박막의 투과율이 저하되는 것을 확인하였고, 전기적 물성의 변화에는 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다. 일반적으로 전자온도가 증가됨에 따라 광학적, 전기적 특성이 저하되는 것은 산소 유량비와 플라즈마의 영향에 기인하는 것으로 판단된다.

후 기

이 논문은 한국산업기술평가관리원(10041926), 중소기업청(C0330484), 2014년도 광주대학교 교내 학술연구비 지원에 의해 연구되었음.

References

- [1] I. Hamberg and C. G. Granqvist, Evaporated Sn-doped In₂O₃ films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows, *J. Appl. Phys.*, 61(1986), R123-R160
- [2] K. L. Chopla, S. Major, and D. K. Pandya, Transparent conductors—A status review, *Thin Solid Films*, 102(1983), 1-46
- [3] I. Langmuir, Positive Ion Currents in the Positive Column of the Mercury Arc, *Gen. Electr. Rev.* 26(1923), 731-735
- [4] W. H. Hood, T. M. Niemczyk, Excitation Temperatures in the Microwave-Induced Active-Nitrogen Afterglow, *Appl. Spectro.* 41(1987), 674-678
- [5] John B. Boffard, Chun C. Lin, Charles A. DeJoseph Jr, Application of excitation cross sections to optical plasma diagnostics, *J. Phys. D.*, 37(2004), R143-R161.
- [6] R. F. Boivin, J. L. Kline, E. E. Scime, Electron temperature measurement by a helium line intensity ratio method in hel icon plasmas, *Physics of Plasma*, 8(2001), 5303(12pp)
- [7] T. H. Chung, Hae Ra Kang, Min Keun Bae, Optical emission diagnostics with electric probe measurements of inductively coupled Ar/O₂/Ar-O₂ plasmas, *Physics of Plasma*, 19(2012), 113502-1-113501-10
- [8] Andre M. Daltrini, Stanislav A. Moshkalev, Laura Swart, Patrick B. Verdonck, Plasma Parameters Obtained with Plasnar Probe and Optical Emission Spectroscopy, *Journal Interated Circuits and Systems*, 2(2007), 67-73.
- [9] Namjun Kang, Soo-ghee Oh, Andre Ricard, Determination of the electron temperature in a planar inductive argon plasma with emission spectroscopy and electrostatic probe, *J. Phys. D* 41(2008) 155203(6pp).
- [10] P. Jamroz, W. Zyrnicki, The spectroscopic study of a glow discharge generated between pin electrode and water in open air atmosphere ISPC, 19(2009), 474(4pp)
- [11] Dong Hae Kim, Chan Hee Son, Myung Soo Yun, Kyung Ae Lee, Tae Hoon Jo, Il-Won Seo, Han Sup Uhm, In Tae Kim, Guang Sup Cho, Gi Chung Kwon, Proberties of Indium Tin Oxide Thin Films According to Oxygen Flow Rates by γ -FIB System, *Jounal of the Korea Vaccum Society*, 21(2012), 333-341.
- [12] Li-Jian Meng, Jinsong Gao, R. A Silva, Shigeng Song, Effect of the oxygen flow on the properties of ITO thin films deposition by ion beam assisted deposition(IBAD), *Thin Solid Film,s* 516(2008), 5454-545913. Dong H. Choi, Min J. Keum, A R. Jeon, Jeon G. Han, A Study on the Electrical Properties of ITO Thin Films with Various Oxygen Gas Flow Rate, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 40(2007), 144-148