(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0116563
(43) 공개일자 2010년11월01일

(51) Int. Cl.
H01L 21/203 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0037588
(22) 출원일자 2010년04월22일
심사청구일자 2010년04월22일
(30) 우선권주장
1020090035203 2009년04월22일 대한민국(KR)

(71) 출원인
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 서석동 375 조선대학교 내
(72) 발명자
이봉주
광주광역시 북구 동림동 645 삼익아파트 114-203
백경철
전라남도 순천시 조례동 금당 대주아파트 105동 907호
(74) 대리인
이재량

전체 청구항 수 : 총 2 항

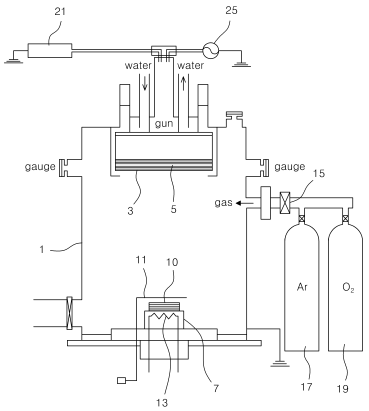
(54) 광학 특성을 개선한 지르코니아 박막의 증착방법

(57) 요 약

본 발명은 지르코니아 박막의 증착방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 산소가스의 부피에 대한 질소가스의 부피비를 조절하여 광학 특성을 개선하여 청색발광재료로 사용이 가능한 지르코니아 박막의 증착방법에 관한 것이다.

본 발명은 a)지르코니아 박막을 증착하고자 하는 기판의 표면에 존재하는 유기 및 무기물질을 제거하기 위하여 에탄올을 사용하여 초음파 세척기에 15분 동안 세척한 다음 탈이온수로 세척한 후 질소 가스로 세정하는 단계와; b)지르코늄 타켓으로부터 하방으로 70㎜ 떨어진 기판홀더에 기판을 장착하는 단계와; c)상기 지르코늄 타켓과 상기 기판홀더가 설치된 챔버의 내부 압력을 2×10^{-6}torr까지 낮추는 단계와; d)상기 챔버의 내부로 산소 및 질소가스를 주입하되 상기 산소가스의 부피에 대한 질소가스의 부피비를 조절하면서 주입하여 상기 챔버의 내부 압력을 400mtorr로 유지시키는 단계와; e)상기 챔버 내에 플라즈마를 형성한 후 상기 지르코늄 타켓 표면의 불순물을 제거하기 위해 상기 기판홀더에 설치된 셔터를 닫은 채 20분 동안 프리 서퍼터링하는 단계와; f)상기 셔터 제거 후 상기 기판을 300℃로 유지한 상태에서 300W파워로 180분 동안 서퍼터링하여 상기 기판에 지르코니아 박막을 증착하는 단계;를 포함한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

a)지르코니아 박막을 증착하고자 하는 기판의 표면에 존재하는 유기 및 무기물질을 제거하기 위하여 에탄올을 사용하여 초음파 세척기에 15분 동안 세척한 다음 탈이온수로 세척한 후 질소 가스로 세정하는 단계와;

b)지르코늄 타켓으로부터 하방으로 70㎜ 떨어진 기판홀더에 기판을 장착하는 단계와;

c)상기 지르코늄 타켓과 상기 기판홀더가 설치된 챔버의 내부 압력을 2×10^{-6}torr까지 낮추는 단계와;

d)상기 챔버의 내부로 산소 및 질소가스를 주입하되 상기 산소가스의 부피에 대한 질소가스의 부피비를 12.33으로 조절하면서 주입하여 상기 챔버의 내부 압력을 400mtorr로 유지시키는 단계와;

e)상기 지르코늄 타켓 표면의 불순물을 제거하기 위해 상기 기판홀더에 설치된 셔터를 닫은 채 상기 챔버 내에 플라즈마를 형성하여 20분 동안 프리 서퍼터링하는 단계와;

f)상기 셔터 제거 후 상기 기판을 300℃로 유지한 상태에서 300W파워로 180분 동안 서퍼터링하여 상기 기판에 지르코니아 박막을 증착하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 지르코니아 박막의 증착방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 타켓은 순도 99.65%인 지르코늄으로 이루어지며, 상기 타켓 내부에는 플라즈마 밀도를 증대시키기 위해 원반형 영구자석이 설치된 것을 특징으로 하는 지르코니아 박막의 증착방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 지르코니아 박막의 증착방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 산소가스의 부피에 대한 질소가스의 부피비를 조절하여 광학 특성을 개선하여 청색발광재료로 사용이 가능한 지르코니아 박막의 증착방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 플라즈마는 박막의 제작과 가공에 필요한 가장 중요한 기술 중의 하나로서 특히 나노기술에 대한 관심이 급증함에 따라 그 응용범위가 나노 크기의 박막의 증착이나 식각 같은 플라즈마 공정(plasma processing)은 더욱 중요한 첨단 기술로 기대를 받고 있다.

[0003] 나노 소자 제작을 위한 박막 증착, 식각, 표면 개질에 있어서 플라즈마는 중요한 연구가 되어 가고 있다. 수십 나노미터 이하의 정밀도는 플라즈마의 도움이 없이는 불가능하다. 따라서 미래의 모든 전자소자들은 플라즈마 공정에 의존할 것이라고 해도 과언이 아니다.

[0004] 반도체 공정에서 유전물질로 이용하고 있는 SiO_2는 유전상수(k)가 작기 때문에 메모리 용량이 기가바이트(giga byte)급인 소자에서 그 두께가 5㎚ 이하로 얇아지게 되면 전자터널링(electron tunneling) 현상에 기이한 누설전류(leakage)에 의해 적용상 한계에 도달하였다. 따라서 누설전류의 감소를 기대할 수 있고 게이트 유전체의 신뢰성을 높일 수 있는 Al_2O_3, Y_2O_3, La_2O_3, ZrO_2 등과 같은 금속산화물 박막이 이러한 용도에 적합한 대상이다.

[0005] 이들은 유전상수가 SiO_2 보다 크기 때문에 보다 두꺼운 상태에서 적정 유전 특성을 가질 수 있다. 그렇지만 Si 기판과 전극(electron)과의 열적 안정성이 확보되어야 할 뿐만 아니라, 적정 에너지 밴드 갭 및 결함이 없는 미세구조를 가지고 있어야 누설 전류의 특성을 방지할 수 있다. 또한 공정상의 적합성, 오염 등의 많은 문제가 해결되어야 SiO_2를 대체 할 수 있으므로 증착 공정의 개발에서부터 물질의 평가에 이르기까지 많은 연구가 이루어지고 있다.

[0006] 이 중 지르코니아(ZrO_2)는 높은 온도에서도 실리콘의 열적 안정성이 우수하며 비교적 높은 유전상수와 넓은 에너지 밴드 갭(energy band gap)을 가지고 있어서 실리콘 기판에 증착되었을 때 높은 에너지 장벽을 가진다. 이로

인하여 장래성이 큰 금속-산화물 박막을 형성할 수 있다. 또한 지르코니아는 높은 용융점, 굴절률, 경도 값을 가지고 있으며 낮은 열용량과 우수한 내식성을 갖고 있어 과학기술 분야에서 많은 주목을 받고 있다.

[0007] 지르코니아는 광학코팅제를 비롯하여 대면적의 집적회로에서 유전체층, 높은 큐리온도(curie temperature)에서 산화물 초전도체의 버퍼층, 평판 디스플레이에서 활성층의 용도로 각광받고 있다. 또한 티타늄보다 강도가 2~3배 강하고 탄성 및 내식성이 뛰어나 향후 플라스틱을 대체할 것으로 기대되는 첨단 소재이기도 한다.

[0008] 지르코니아 박막을 제조하는 종래의 방법으로는 화학증착법(CVD)과 물리증착법(PVD)의 서퍼터링(sputtering)법, 이온빔(ion beam)법 등이 있다.

[0009] 이 중에서 서퍼터링법은 공정이 단순하고 낮은 기판온도에서 증착되기 때문에 열응력을 최소화할 수 있고, 제조된 지르코니아 박막은 낮은 기판온도에서 증착속도가 비교적 커서 화학증착법(CVD)으로 제조된 지르코니아 박막에 비하여 안정한 것으로 알려져 있다.

[0010] 하지만, 서퍼터링법에 의해 지르코니아 박막의 증착시 조성제어가 어려워 박막의 특성들, 즉 광학, 굴절률, 유전률 등에 있어서 양호한 특성을 가지기 어렵다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기의 문제점을 개선하고자 창출된 것으로서, RF(Radio-Frequency) 스퍼터링법을 이용하여 챔버 내로 주입되는 산소가스의 부피에 대한 질소가스의 부피비를 조절하여 박막특성 특히, 광학 특성을 개선함으로써 청색발광재료로 이용될 수 있는 지르코니아 박막의 증착방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 지르코니아 박막의 증착방법은 a)지르코니아 박막을 증착하고자 하는 기판의 표면에 존재하는 유기 및 무기물질을 제거하기 위하여 에탄올을 사용하여 초음파 세척기에 15분 동안 세척한 다음 탈이온수로 세척한 후 질소 가스로 세정하는 단계와; b)지르코늄 타켓으로부터 하방으로 70㎜ 떨어진 기판홀더에 기판을 장착하는 단계와; c)상기 지르코늄 타켓과 상기 기판홀더가 설치된 챔버의 내부 압력을 2×10^{-6}torr까지 낮추는 단계와; d)상기 챔버의 내부로 산소 및 질소가스를 주입하되 상기 산소가스의 부피에 대한 질소가스의 부피비를 12.33으로 조절하면서 주입하여 상기 챔버의 내부 압력을 400mtorr로 유지시키는 단계와; e)상기 지르코늄 타켓 표면의 불순물을 제거하기 위해 상기 기판홀더에 설치된 셔터를 닫은 채 상기 챔버 내에 플라즈마를 형성하여 20분 동안 프리 서퍼터링하는 단계와; f)상기 셔터 제거 후 상기 기판을 300℃로 유지한 상태에서 300W파워로 180분 동안 서퍼터링하여 상기 기판에 지르코니아 박막을 증착하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 타켓은 순도 99.65%인 지르코늄으로 이루어지며, 상기 타켓 내부에는 플라즈마 밀도를 증대시키기 위해 원반형 영구자석이 설치된 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0014] 상술한 바와 같이 본 발명에 의하면 RF(Radio-Frequency) 스퍼터링법을 이용하여 챔버 내로 주입되는 산소가스의 부피에 대한 질소가스의 부피비를 조절하여 광학 특성을 개선함으로써 청색발광재료로 이용될 수 있는 지르코니아 박막의 증착방법을 제공한다.

[0015] 따라서, 디스플레이 분야에서 청색발광형광체로 유용하게 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명에 적용된 하향 증착식 스퍼터링 장치를 개략적으로 나타낸 구성도이고,

도 2 내지 도 5는 제조 예 1 내지 4에서 제조된 박막을 나타낸 SEM표면 사진이고,

도 6은 제조 예 1 내지 4에서 제조된 박막의 X-선 회절 무늬를 나타내는 그래프이고,

도 7은 제조 예 1 내지 4에서 제조된 박막의 발광 특성을 각각 나타낸 PL측정 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예에 따른 광학 특성을 개선한 지르코니아 박막의 증착 방법에 대해서 구체적으로 설명한다.

[0018] 본 발명은 웨이퍼 등과 같은 증착 대상물인 기판에 지르코니아 박막을 형성하기 위해 RF(Radio-Frequency) 스퍼터링(sputtering)방법을 이용하여 지르코니아 박막의 광학특성을 개선한다. 이러한 지르코니아 박막은 청색발광재료로 이용될 수 있는 특성을 갖는다.

[0019] 본 발명은 지르코니아 박막의 증착 공정 전처리(pre-processing)로써 챔버(chamber) 내에 기판가열용 히터(13), 기판홀더(7), 셔터(11), 지르코늄 타겟(3)을 설치한다.

[0020] 본 발명에 적용된 하향 증착식 RF 스터퍼링 장치를 도 1에 나타내고 있다. 도 1을 참조하면, 스퍼터링 장치는 챔버(1)의 내부 상부 측에 설치된 지르코늄 타켓(3)과, 지르코늄 타켓(1)으로부터 하방으로 70㎜ 떨어진 위치에 설치된 기판홀더(7)와, 기판홀더(7) 위에 장착되어 지르코니아 박막이 증착되는 기판(10)과, 기판홀더(7)에 설치된 히터(13)를 포함한다. 그리고 RF 전압을 인가하기 위한 전원 공급부(21)와, RF플라즈마 조절기(25)와, 박막증착을 위해 불활성 가스와 반응성 스퍼터 가스를 공급하기 위해 챔버(1)와 가스공급관으로 연결된 가스저장 봄베(17)(19)가 함께 구비된다. 그리고 지르코늄 타켓(3) 내부에는 보자력이 대단히 큰 원반형 영구자석(5)을 내장하여 플라즈마 상태에서 반응 기체를 한 군데로 집중시켜 진공 중 높은 플라즈마 밀도를 얻을 수 있도록 한다.

[0021] 지르코늄 타켓(3)은 순도 99.65%인 지르코늄으로 이루어지며, 기판(10)은 순도 99.99%인 규소로 이루어진 웨이퍼를 이용한다.

[0022] 기판(10)은 기판홀더(7)에 장착하기 전에 기판(10)의 표면에 존재하는 유기 및 무기물질을 제거하기 위하여 에탄올을 사용하여 초음파 세척기에 15분 동안 세척한 다음 탈이온수로 세척한 후 질소 가스로 세정한다. 다음으로 지르코늄 타켓(3)으로부터 하방으로 70㎜ 떨어진 기판홀더(7)에 기판(10)을 장착한다.

[0023] 그리고 진공펌프를 사용하여 챔버(1)의 내부 압력을 2×10^{-6}torr까지 낮춘 후 챔버 내부로 증착에 필요한 가스를 주입하여 챔버(1)의 내부 압력을 400mtorr로 유지시킨다. 증착에 필요한 가스로서 지르코늄 타켓(3)과 반응하여 지르코늄 타켓(3)을 원자상태 또는 분자상태로 만들기 위한 불활성 가스와, 기판(10)에 박막을 형성하기 위한 반응성 스퍼터 가스이다. 불활성 가스로 질소를, 반응성 스퍼터 가스로 산소를 이용한다.

[0024] 본 발명에서는 챔버(1)의 내부로 산소 및 질소가스를 주입하되 산소가스의 부피에 대한 질소가스의 부피비를 조절하면서 주입하는 것이 바람직하다. 산소가스와 질소가스의 양은 유량 조절기(15)를 이용하여 챔버(1) 내부로 유입되는 각 가스의 부피를 조절한다. 일 예로, 유량조절기(15)를 통해 단위 시간당 챔버 내부로 유입되는 가스의 부피는 산소의 경우 5 내지 20sccm, 질소의 경우 180 내지 195sccm으로 조절한다. 바람직하게는 산소가스의 부피에 대한 질소가스의 부피비를 12.33으로 조절하는 것이 청색발광재료로 이용하기에 적합하다. 따라서, 산소가 15sccm으로 주입될 때 질소는 185sccm으로 주입된다.

[0025] 상기와 같이 산소 가스와 질소 가스를 일정한 부피비로 조절하여 챔버(1) 내에 주입한 후 전원공급부(21)에 300W 정도의 RF 전압을 인가하여 플라즈마를 발생시킨다. 바람직하게는 플라즈마 형성 후 플라즈마가 안정된 상태가 되면 지르코늄 타켓 표면의 불순물을 제거하기 위해 20분 동안 프리 서퍼터링(pre sputtering)한다. 이 경우 불순물이 함유된 지르코늄이 기판(10)의 표면에 증착되는 것을 방지하기 위해 기판이 장착된 기판홀더(7)의 셔터(11)를 닫은 채 프리 서퍼터링한다.

[0026] 프리 서퍼터링 후 셔터(11)를 제거한 후 기판(10)을 300℃로 유지한 상태에서 300W파워로 180분 동안 서퍼터링하여 기판(10)에 지르코니아 박막을 증착한다. 박막의 증착시 영구자석에 의해 플라즈마가 집중된 상태에서 질소가스와 지르코늄 타켓이 반응하여 지르코늄을 원자 또는 분자상태로 만들고, 산소 가스에 의해 원자상태 또는 분자상태의 지르코늄이 산화되어 반응성 증착 대상물인 웨이퍼의 표면에 지르코니아(ZrO_2) 박막이 증착된다.

[0027] 상술한 바와 같이 본 발명에 따라 형성된 지르코니아 박막은 질소가스의 부피비에 따라 특성을 조절할 수 있으며, 특히, 산소가스의 부피에 대한 질소가스의 부피비를 12.33으로 조절할 때 청색발광재료로서의 광학특성이 우수하다.

[0028] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 본 발명의 일 제조 예를 제시하나, 하기 제조 예는 본 발명을 예시하는 것

일 뿐 본 발명의 범위가 하기 제조 예에 한정되는 것은 아니다.

[0029] (제조예)

[0030] 도 1에 도시된 바와 같이 실험은 하향 증착식 RF-sputtering 장치를 사용하였다.

[0031] 지르코니아 박막 증착에 적용된 기판은 p-타입 실리콘 웨이퍼이다. 실리콘 웨이퍼의 표면에 존재하는 유기 및 무기물질을 제거하기 위하여 에탄올을 사용하여 초음파 세척기에 각각 15분 동안 세척하고, 탈이온수로 세척한 후 N_2 가스로 세정을 하였다. 기판가열용 히터를 통하여 온도를 조절하는데 초기에 설정된 온도는 증착과정이 종료될 때까지 300℃를 유지하도록 하였다. 진공펌프를 사용하여 챔버 내부 압력을 3×10^{-6}torr까지 진공도를 낮춘 후 아르곤과 산소 가스는 유량 조절기(G mate 2000 A MFC controller, lokas co. ltd)를 통해 일정 부피비로 조절하여 챔버 내에 주입을 시켰으며 가스 주입 후의 압력은 400mtorr를 유지하였다.

[0032] 플라즈마 형성의 중요한 조건인 파워는 RF-plasma 조절기(XSP-06MF RF-plasma generator, youngsin. eng)를 통해 플라즈마를 형성시켰다. 플라즈마가 안정된 상태가 되면 기판홀더에 장착되어있는 셔터를 닫은 채 타겟 표면의 불순물을 제거하기 위하여 약 20분 동안 pre-sputtering을 하였으며 20분 동안 pre-sputtering된 지르코늄 타겟은 셔터를 제거한 후 일정한 실험 조건에서 웨이퍼 위에 증착을 시켰다. 본 실험조건은 구체적으로 하기 표 1과 같다.

표 1

[0033]

Experimental conditions	Paramenters
Target	Zr, purity of 99.95 %
Target diameter and thickness	102 mm, 6.35 mm
Wafer	Si, purity of 99.99 %
Wafer diameter and thickness	101.6 mm, 0.5 mm
Deposition temperature	300 ℃
Deposition time	180min
Power	300 W
Target-to-substrate distance	70 mm

[0034] 산소 가스부피에 대한 질소 가스의 부피비(N_2 sccm/O_2 sccm, 이하 질소가스 비율이라 함)는 9~39로 조절하였다. 구체적으로 질소가스의 부피를 점차 줄여가면서 실험을 하였다. 제조 예1은 질소가스 비율을 39, 제조 예2는 19, 제조 예3은 12.33, 제조 예 4는 9로 조절하였다.

[0035] <제 1실험예: 박막의 입자크기 분석>

[0036] 도 2 내지 도 5는 제조 예 1 내지 4에서 제조된 박막을 3만 배 확대한 SEM표면 사진이다. 질소가스 비율이 감소할수록 박막의 표면의 평균입자 크기는 0.03㎛ 에서 0.001㎛로 감소되는 것을 볼 수 있다. 이는 질소가스 비율이 입자크기에 영향을 미치는 것으로 보인다.

[0037] <제 2실험 예: X-선 회절 무늬 분석>

[0038] 도 6은 제조 예 1 내지 4에서 제조된 박막의 X-선 회절 무늬를 나타내는 그래프이다. 아래에서부터 제조 예 1, 2, 3, 4의 박막에 대한 그래프이다.

[0039] 도 6에서 제조 예 1의 박막은 (101)면과 더불어 (111), (021), (211), (112) 면에서 회절 peak가 나타났지만, 질소가스 비율이 39에서 12.33으로 감소함에 따라 (101), (111), (112)면은 성장이 이루어지고 있지만, (021)면과 (211)면은 감소하고 있음을 확인할 수가 있었다. 이는 질소가스 비율이 감소함에 따라 (021)면에서 (101)면으로 성장방향이 바뀜을 알 수 있다. 이는 박막의 밀집도가 증가하여 X선 회절피크에 영향을 미친 것으로 보인다.

[0040] <제 3실험예: 발광특성>

[0041] 도 7에서 a,b,c,d는 제조 예 1 내지 4에서 제조된 박막의 발광 특성을 각각 나타낸 그래프이다. 광루미네선스(photoluminescence, PL)분석을 이용하여 박막의 발광 특성을 측정하였다.

[0042] PL 장비로 6 K using a closed-cycle liquid helium cryogenerator (APD, SH-4, USA), a spectrometer (f =

0.5m, Acton Research Co., Spectrograph 500i, USA), and an intensified photo diode array detector (Princeton Instrument Co., IRY1024, USA). A He-Cd laser (Kimon, 1 K, Japan) with a wavelength of 325 nm and a power of 50 mW was utilized as an excitation source for PL measurement를 이용하였다.

[0043] 도 7을 참조하면, 질소가스 비율이 39에서 12.33까지 감소함에 따라 청색계열인 447.061 nm피크가 강도가 증가하다 질소가스비율이 9일 때 오히려 447.061 nm peak가 감소하였다. 이는 도 6에 나타난 바와 같이 질소가스 비율이 12.33일 때 (021)에서 (101) peak로 성장방향이 바뀌는 것이 박막의 광학적 특성에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

[0044] 이상, 본 발명은 일 실시 예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 실시 예가 가능하다는 점을 이해할 것이다.

[0045] 따라서 본 발명의 진정한 보호 범위는 첨부된 청구범위에 의해서만 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

[0046] 1: 챔버 3: 타켓

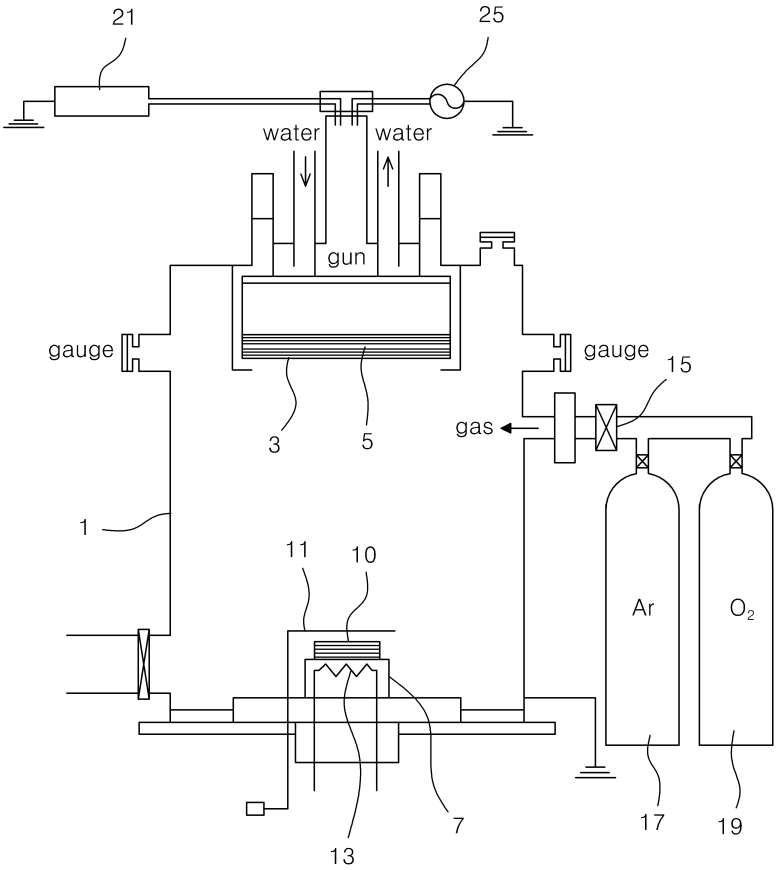
7: 기판홀더 10: 기판

11: 셔터 15: 유량조절기

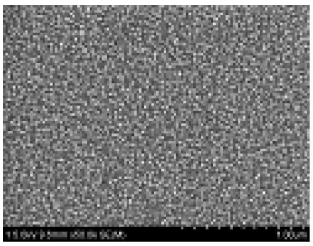
21: 전원공급부

도면

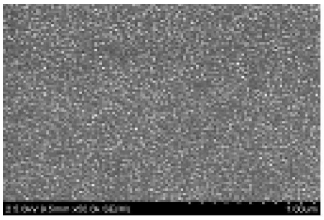
도면1



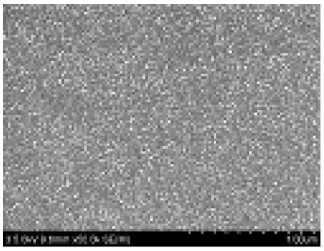
도면2



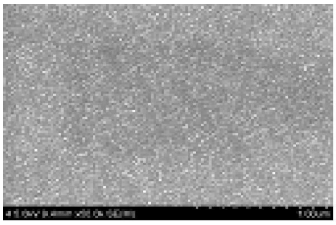
도면3



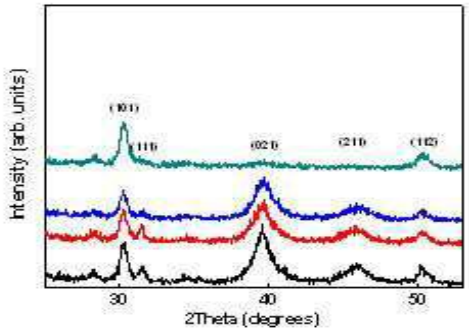
도면4



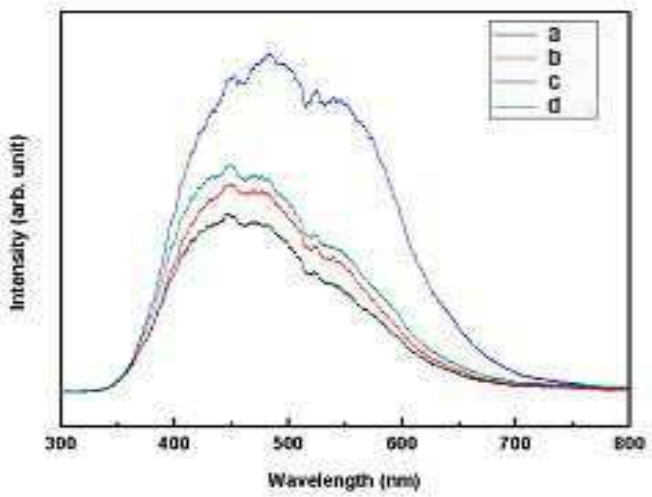
도면5



도면6



도면7


a
b
c
d
Intensity (arb. unit)
300
400
500
600
700
800
Wavelength (nm)