

## Refractive index control of F-doped SiOC : H thin films by addition fluorine

S. G. Yoon<sup>\*,†</sup>, S. M. Kang<sup>\*</sup>, W. S. Jung<sup>\*</sup>, W. J. Park<sup>\*</sup> and D. H. Yoon<sup>\*,\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Department of Advanced Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

<sup>\*\*</sup>Department of Advanced Materials Engineering & Sungkyunkwan Advanced Institute of Nanotechnology, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received November 3, 2006)

(Accepted March 20, 2007)

**Abstract** F-doped SiOC : H thin films with low refractive index were deposited on Si wafer and glass substrate by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) as a function of rf powers, substrate temperatures, gas rates and their composition flow ratios (SiH<sub>4</sub>, CF<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O). The refractive index of the F-doped SiOC : H film continuously decreased with increasing deposition temperature and rf power. As N<sub>2</sub>O gas flow rate decreased, the refractive index of the deposited films decreased down to 1.3778, reaching a minimum value at rf power of 180 W and 100°C without N<sub>2</sub>O gas. The fluorine content of F-doped SiOC : H film increased from 1.9 at% to 2.4 at% as the rf power was increased from 60 W to 180 W, which results in the decrease of refractive index.

**Key words** F-doped SiOC : H, PECVD, Refractive index, Fluorine

## Fluorine 첨가에 의한 F-doped SiOC : H 박막의 저 굴절률 특성

윤석규<sup>\*,†</sup>, 강삼목<sup>\*</sup>, 정원석<sup>\*</sup>, 박우정<sup>\*</sup>, 윤대호<sup>\*,\*\*</sup>

<sup>\*</sup>성균관대학교 신소재공학과, 수원, 440-746

<sup>\*\*</sup>성균 나노과학 기술원, 수원, 440-746

(2006년 11월 3일 접수)

(2007년 3월 20일 심사완료)

**요 약** 저굴절 재료인 F-doped SiOC : H 박막을 Si 웨이퍼와 유리기판위에 rf power, 기판온도, 그리고 가스유량(SiH<sub>4</sub>, CF<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O)을 변수로 하여 PECVD법으로 증착하였다. 기판 온도와 rf power 증가에 따라 F-doped SiOC : H 박막의 굴절률은 감소하는 경향을 보였다. N<sub>2</sub>O 가스 유량이 감소함에 따라 증착된 박막의 굴절률은 감소하였으며, rf power가 180 W, 기판온도 100°C, 그리고 N<sub>2</sub>O 가스를 첨가하지 않은 조건에서 증착한 박막은 최소 굴절률인 1.3778을 갖는 것을 알 수 있었다. Rf power 60 W에서 180 W로 증가시킴에 따라 증착된 박막의 불소 함량은 1.9 at%에서 2.4 at%로 증가하였으며, 이러한 이유로 박막의 굴절률은 감소하는 경향을 나타냈다.

### 1. 서 론

최근 평판디스플레이 산업이 대두되고, 소비전력 및 광 효율 향상을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 면발광원인 LCD의 경우와 달리 점 발광원으로 분류되는 유기발광 디스플레이(Organic light emitting display: OLED)의 경우 발광된 빛의 외부 양자 효율을 향상시키기 위한 계면 굴절률 조절이 필요하다. 이를 위하여 굴절률이 1.40 미만의 저 굴절 재료의 개발이 시급한 실정이다. 저 굴절과 저 유전 특성을 가지는 F-doped SiOC : H

박막은 우수한 투명성과 열과 화학적 안정성으로 인하여 기능성 박막(anti-reflection coating, high-reflection coating)과 ultra-large scale integrated(ULSI) 등에 많이 사용되고 있다[1, 2]. 저 굴절 재료를 사용함으로써 광학 코팅층의 층수를 감소시킬 수 있으며, 광학 또는 평판디스플레이(FPD) 소자에서 공기와의 계면에 굴절률 조절층을 삽입함으로써 투과효율을 증가시킬 수 있다[3, 4]. 더욱이 FPD와 태양전지에서는 계면에서 적은 반사손실, 넓은 투과밴드, 높은 광투과성과 외부환경에 대해 강한 재료가 절실히 요구되는 실정이다[5, 6]. 이러한 저 굴절률 또는 고 굴절률 재료의 합성하기 위해 여러 공정장비가 사용되나, 증착되는 박막의 굴절률 제어나 조성조절의 용이성, 그리고 우수한 표면형상 등의 이점으로 인해 plasma enhanced chemical vapor deposition(PECVD)를

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-31-290-7388

Fax: +82-31-290-7371

E-mail: sgyoon@skku.edu

사용한다[7-10].

본 연구에서는 PECVD법을 이용하여 저 굴절률 재료인 F-doped SiOC:H 박막을 제조, 합성하는데 있어 기판온도, rf power, 사용되는 gas의 유량비를 변화하여 합성되는 박막의 저 굴절 특성과 구조적 특성에 대하여 조사하였다. 또한, 가시광 영역에서 불소의 양과 증착되는 박막의 굴절률 특성과의 관계를 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

PECVD를 이용하여 F-doped SiOC:H 박막을 증착하였으며, 본 장비는 증착을 위한 반응 챔버와 시편 취조실인 load lock 챔버로 구성되어 있고, 13.56 MHz의 rf power source를 사용하였으며 평행 평판형 전극구조로 막을 균일하게 성장시키기 위하여 마주보는 전극으로부터 샤워 형태로 원료 기체를 분사하였다[11]. 또한 막 부착면이 아래를 향한 deposition-up 방식으로 되어있으며, 13.56 MHz의 rf bias power를 시편에 인가하였다. 증착을 위한 기판으로 p-type Si(100) 웨이퍼와 coring사의 glass가 사용되었으며, 증착하기 전에 수소 기체를 사용하여 rf power 60 W에서 플라즈마 전처리를 수행하여 기판 표면에 형성된 산화물 및 불순물을 제거하였다. 박막 증착 시 기판 온도와 진공도는 각각 100°C, 1 Torr로 고정하였다. 실험 변수로는 rf power를 60~180 W사이에서 변화시켰으며, SiH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O 그리고 CF<sub>4</sub> 기체의 유량비와 기판온도를 100~400°C인 범위에서 변화시키면서 박막을 증착하였다.

증착된 F-doped SiOC:H 박막의 광학적 특성을 조사하기 위하여 프리즘 커플러를 이용하여 632.8 nm에서 굴절률(n)을 측정하였다. 증착된 박막의 조성 및 도핑된 양을 분석하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 사용하였다. 증착된 박막의 증착속도와 표면 거칠기를 분석하기 위하여  $\alpha$ -step과 atomic force microscopy (AFM)를 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

기판의 온도변화와 rf power 변화에 따른 저 굴절률 F-doped SiOC:H 박막의 굴절률의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 기판의 온도가 100°C에서 300°C까지 증가함에 따라 F-doped SiOC:H 박막의 굴절률은 기판의 온도증가에 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었으며, 300°C 이상의 온도에서는 굴절률이 감소하는 경향이 나타났다. 일정한 온도에서 rf power를 60 W에서 180 W인 범위에서 변화시킨 실험에서는 rf power가 증가함에

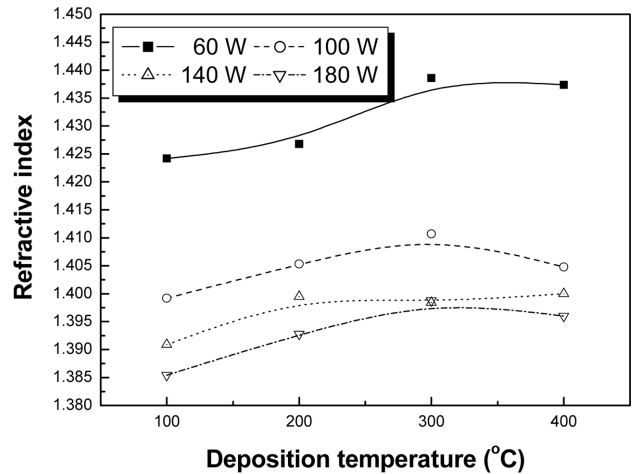


Fig. 1. The refractive indices of F-doped SiOC:H films as a function of rf power and deposition temperature.

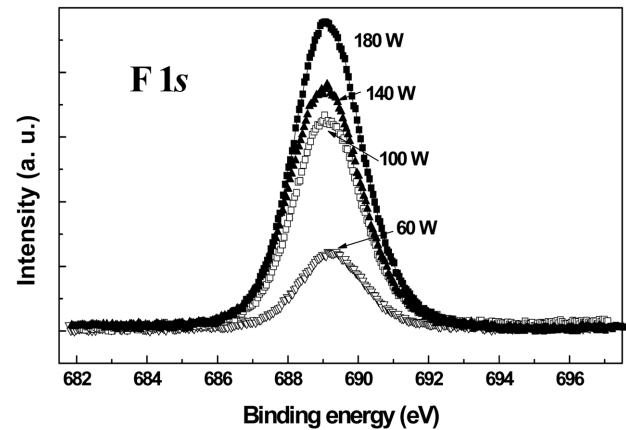


Fig. 2. F1s XPS spectra of F-doped SiOC:H films deposited with various rf power at constant deposition temperature (100°C).

따라 굴절률이 감소하는 경향을 나타내었다. Fig. 2는 rf power 변화에 따른 F1s 스펙트럼을 나타낸 결과이다. 기판의 온도가 범위가 100~300°C인 범위에서 기판온도 증가에 비례하여 굴절률이 증가하였는데, 이와 같은 이유는 300°C 근처의 고온으로 갈수록 막 내로 증착되는 성분 중 산소 함량이 증가하고 이에 따라 불소 성분이 감소되어 굴절률이 증가하였기 때문이라고 사료된다. 400°C 이상에서는 더 이상 굴절률이 증가하지 못하고 유지되는 경향을 나타내었다. 이는 막을 형성시키는 불소 함량이 더 이상 증가하지 못하였거나, 산소 함량의 증가로 인하여 굴절률이 더 이상 증가되지 못한 것으로 사료된다. 또한, rf power가 증가함에 따라 굴절률이 감소한 현상은 rf power가 증가하면서 CF<sub>4</sub> gas의 해리가 증가되고, 이에 따라 플라즈마 내의 O/F의 비가 감소한다. 따라서, 박막내로 증착되는 불소 함량이 증가하여 증착되는 박막의 굴절률이 감소한 것으로 사료된다.

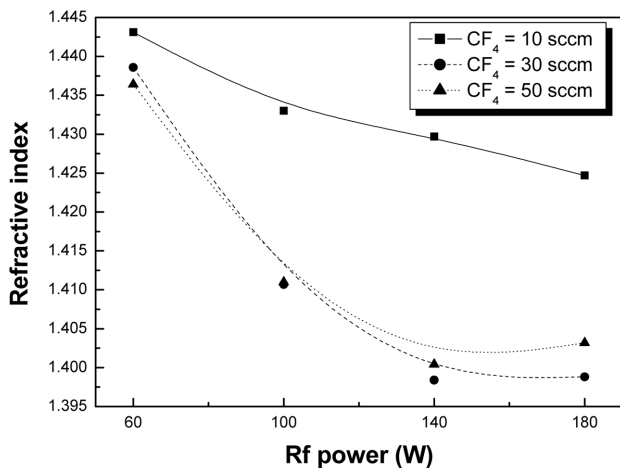


Fig. 3. The refractive indices of F-doped SiOC : H films as a function of rf power and  $CF_4$  gas flow ratio.

Fig. 3은 기판온도  $100^\circ C$ 로 고정하여 rf power 변화 및  $CF_4$  기체 유량의 변화에 따른 굴절률의 변화를 나타낸 것이다. Rf power가 60~180 W로 증가함에 따라 Fig. 1에서와 유사하게 rf power에 비례적으로 증착된 박막의 굴절률이 감소하는 경향을 나타내었다.  $CF_4$  gas를 10 sccm 넣어준 경우, rf power 증가에 따라 기울기가 낮은 직선형태로 굴절률이 감소하였다.  $CF_4$  gas 유량을 30과 50 sccm으로 한 경우 rf power의 증가에 따라 140 W 이하의 low rf power에서는 굴절률이 지수함수 형태로 급격히 감소한 후 140 W 이상 high rf power에서는 일정한 값으로 수렴되는 결과를 나타내었다. 이러한 결과는  $CF_4$  gas 양의 증가와 rf power의 증가에 따라 비례적으로 굴절률이 감소되지 않고, 10 sccm의 적은  $CF_4$  기체 유량의 경우 rf power의 증가에 따라  $CF_4$ 가 서서히 분해되어 막내로 불소 성분이 유입되는 결과이며, 30 sccm의 많은 양의  $CF_4$ 을 흘렸을 경우, 140 W의 임계 rf power 이하에서는  $CF_4$ 가 급격히 분해되어 막내로 불소가 다량 유입되고, 일정한 범위에서 증착되는 박막 내로의 불소 함량이 증가되지 않아 굴절률은 더 이상 감소하지 않고 유지된다고 생각된다. 또한 일정한 rf power 하에서  $CF_4$  gas 유량 10 sccm에서 50 sccm으로 증가함에 따라 굴절률은 30 sccm에서 가장 낮은 1.398의 굴절을 나타내었다. 본 연구에서는 30 sccm 이상의  $CF_4$  gas 유량에서는 굴절률이 더 감소하는 영향을 관찰할 수 없었다. 일정한 rf power하에서  $CF_4$  gas 유량을 증가시킬 경우 챔버내의 불소 라디칼의 양이 증가되고, 이러한 라디칼이 증착되는 확률이 증가하기 때문에 굴절률이 감소하는 것으로 생각된다.  $CF_4$  gas 유량이 30 sccm 이상에서는 rf power 증가에 따라 굴절률의 변화가 거의 없었다. 일정량 이상의 불소 함량에서는 불소 라디칼이 되고, 막내로 유입되는 불소 함량도 일정하게 되어 더 이상의 굴절률 감소는 일어나지 않는 것으로 사료된다.

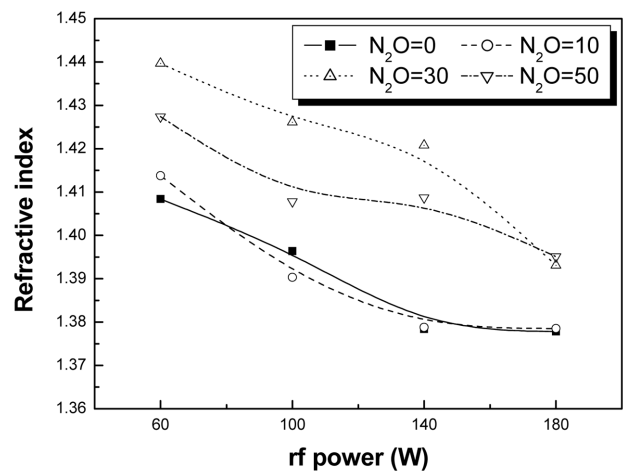


Fig. 4. The variations of refractive indices of F-doped SiOC : H films as a function of  $N_2O$  flow rate and rf power at a constant deposition temperature.

Fig. 4는 기판의 온도를  $100^\circ C$ ,  $SiH_4 = 20$  sccm, 그리고  $CF_4 = 30$  sccm으로 고정하고 rf power와  $N_2O$  gas량을 변화하여 실험한 결과이다.  $N_2O$  기체 유량의 변화 조건에서 rf power 증가에 따른 박막의 굴절률의 변화는 Fig. 1과 Fig. 3의 결과와 유사하게, rf power 증가에 따라 굴절률이 감소하는 경향을 나타냈다.  $N_2O$  gas 양이 0 sccm에서 50 sccm으로 증가함에 따라 증착된 박막의 굴절률은 선형적으로 증가하는 결과를 나타냈다. 이러한 이유는  $N_2O$  gas 유량이 증가함에 따라 플라즈마에 해리되어 산소 이온의 양이 증가하기 때문이다. 따라서 박막 증착에 참여하는 산소와 불소의 라디칼 비의 증가를 의미하며, 즉 증착된 박막내의 oxygen 함량의 증가에 의해 굴절률이 증가하는 것으로 보인다.

Fig. 5는  $CF_4$ ,  $SiH_4$ ,  $N_2O$  gas 양을 각각 20, 30, 100 sccm으로 고정하고 기판온도 와 rf power에 따른 증착 속도의 변화를 나타내고 있다. Rf power에서 증착온도

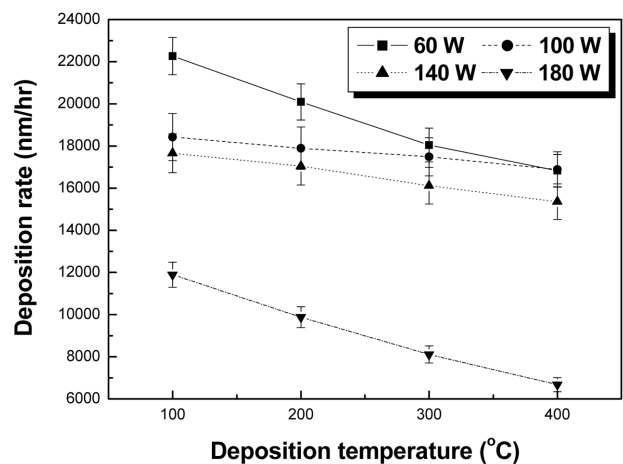


Fig. 5. Deposition rate of F-doped SiOC : H films deposited with various rf power and deposition temperature.

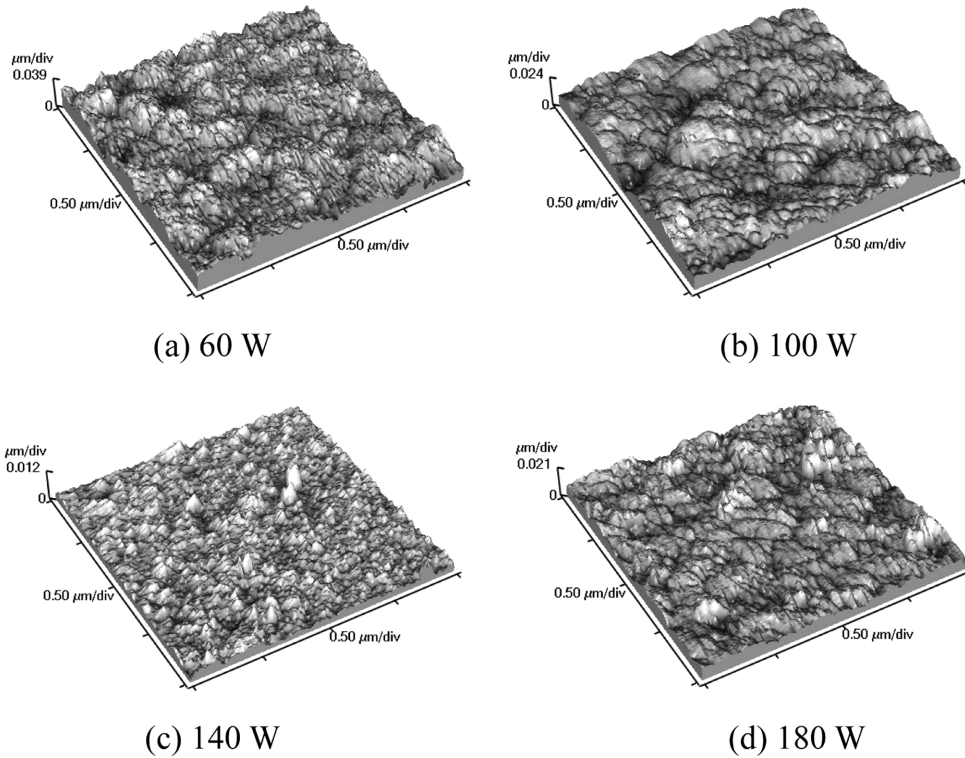


Fig. 6. AFM images of the SiOCF : H films deposited at the given rf powers.

Table 1  
The process conditions used for the deposition of the Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films

Sample	Gas flow ratio (sccm)	rf power (W)	Deposition temp. (°C)
F : SiOC : H	SiH <sub>4</sub> = 20 N <sub>2</sub> O = 100 CF <sub>4</sub> = 30	60~180	100
	SiH <sub>4</sub> = 20 N <sub>2</sub> O = 0~50 CF <sub>4</sub> = 30	180	

가 증가함에 따라 증착속도는 모두 감소하는 경향을 나타내었다. 일정한 증착온도에서 증착속도는 rf power의 증가에 따라 감소하였다. Rf power가 60~140 W인 구간에서는 증착율의 변화가 크지 않았지만, rf power가 180 W인 조건에서는 굴절률의 감소가 크게 나타났다. Rf power가 증가함에 따라 증착률이 감소한 이유는 Fig. 1에서 굴절률과 rf power 간 상관관계로 유사하게 설명될 수 있다. 챔버내의 CF<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O 가스 중 N<sub>2</sub>O 보다는 CF<sub>4</sub>의 결합에너지가 크다. 낮은 rf power에서는 CF<sub>4</sub> 가스가 해리되는 양에 비해 N<sub>2</sub>O 가스의 해리되는 양이 많아진다. 따라서 낮은 rf power에서 증착되는 박막은 oxygen을 많이 함유하는 박막이 형성되어 증착률이 큰 결과가 나타났고, rf power가 증가함에 따라 oxygen/fluorine 라디칼의 비가 감소하고 상대적으로 Si-CH, C-F 결합의 양이 증가되어 증착률이 감소하는 결과가 나타났다고 사료된다. 광학박막 및 기능성 디스플레이 박막

으로 사용하기 위해서는 증착된 박막의 표면거칠기가 표면에서의 난반사로 인한 광 손실을 막기 위하여 매우 중요한 요소이다. Fig. 6은 rf power 변화에 따른 F-doped SiOC : H 박막의 AFM 이미지를 나타내었다. 그림에서 나타낸 바와 같이 표면거칠기 rms(root mean square) roughness 값은 rf power가 60 W에서 가장 표면이 거친 5.3 nm로 나타났다. Rf power가 증가함에 따라 rms 값은 감소되어 140 W에서 증착시킨 F-doped SiOC : H 박막에서 rms 값이 1.0 nm로 가장 부드러운 표면형상이 나타났다.

#### 4. 결 론

RF PECVD를 사용하여 기판온도, rf power, 가스 유량의 변화등의 공정조건에 따라 F : doped SiOC : H 박막의 굴절률과 구조적 특성 변화에 관해 관찰하였다. 기판 온도에 따라 증착되는 박막의 굴절률은 감소되어 100°C에서 가장 낮은 굴절률을 나타내었다. Rf power 증가에 의해 챔버 내의 불소 라디칼의 증가로 인하여 박막내의 불소 함량이 증가되어 굴절률이 감소되었다. 또한, N<sub>2</sub>O gas flow가 감소함에 따라 산소보다는 불소 라디칼의 수가 상대적으로 증가되어 굴절률이 감소되는 결과를 나타내었으며, N<sub>2</sub>O gas를 첨가하지 않은 조건에서 1.3778의 가장 낮은 굴절률을 나타내었다.

## 감사의 글

이 논문은 2006년도 2단계 두뇌한국21사업에 의하여 지원되었음.

## 참 고 문 헌

- [ 1 ] S.H. Jangjian, C.P. Liu, Y.L. Wang, W.S. Hwang and W.E. Tseng, "Thermal stability and bonding configuration of fluorine-modified low-k SiOC : H composite films", *Thin Solid Films* 469 (2004) 460.
- [ 2 ] S.G. Yoon, Y.T. Kim, H. Kim, M.J. Kim, H.M. Lee and S.H. Yoon "Change of refractive index and residual stress of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin film prepared by dual ion beam sputtering deposition as the substrate temperature and assist ion beam energy", *J. Korean Ceramic Society* 42(1) (2005) 28.
- [ 3 ] K.H. Guenther "Physical and chemical aspects in the application of thin films on optical elements", *Appl. Opt.* 23-7 (1984) 3612.
- [ 4 ] H. Angus Macleod, *Thin Film Optical Filters* third edition (Institute of Physics Publishing, (2001) ch.3, p.87.
- [ 5 ] D. Ochs and B. Cord "In situ oxygen plasma cleaning of a PECVD source for hard disk overcoats", *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 78 (2004) 637.
- [ 6 ] S. Ali, M. Gharghi, S. Sivoththaman and K. Zeaiter "Properties and characterization of low-temperature amorphous PECVD silicon nitride films for solar cell passivation", *Journal of Materials Science* 40 (2005) 1469.
- [ 7 ] C.S. Yang, et al., "The effect of the CH<sub>4</sub> plasma treatment on deposited SiOC(-H) films with low dielectric constant prepared by using TMS/O<sub>2</sub> PECVD", *Thin Solid Films* 475 (2005) 150.
- [ 8 ] Y.H. Kim, S.K. Lee and H.J. Kim "Low-k Si-O-C-H composite films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition using bis-trimethylsilylmethane precursor", *J. Vac. Sci. Technol., A. Vac. Surf. Films* 18 (2000) 1216.
- [ 9 ] S.M. Yun, H.Y. Chang, M.S. Kang and C.K. Choi, "Low dielectric constant CF/SiOF composite film deposition in a helicon plasma reactor", *Thin solid Films* 341 (1999) 109.
- [ 10 ] H.J. Kim, Q. Shao and Y.H. Kim, "Characterization of low-dielectric-constant SiOC thin films deposited by PECVD for interlayer dielectrics of multilevel interconnection", *Surface and Coatings Technology* 171 (2001) 39.
- [ 11 ] Y.T. Kim, S.G. Yoon and D.H. Yoon, "Low index contrast planar SiON waveguide deposited by PECVD", *J. Korean Ceramic Society* 42(3) (2005) 178.