

Co-sputter로 증착된 core rod 대체물질의 고온 확산 현상

최 준명²⁾, 송 이화³⁾, 김 희영⁴⁾, 박 승빈¹⁾

Diffusion of co-sputtered refractory metal films at high temperature

Jun Myoung Choi²⁾, Lee-hwa Song³⁾, Hee Young Kim⁴⁾, Seung Bin Park¹⁾

Key words : core rod(중봉), diffusion(확산), sputter(스퍼터)

Abstract : 다결정 태양전지의 원료인 폴리실리콘을 생산하는 방법 중 하나인 지멘스 방법에서 사용되는 실리콘 코어로드를 금속 계열의 코어로드로 대체하기 위한 연구를 진행하였다.

본 연구에서는 실리콘 코어로드의 대체물질 후보로서 고용점 금속인 텅스텐, 탄탈륨, 몰리브덴을 선택하였고, co-sputtering system을 이용하여 다성분계의 박막을 실리콘 기판에 증착시켜 800°C에서 1000°C의 고온에서 열처리 후 박막의 형상변화 및 확산정도를 관찰하였다.

열처리 온도에 따른 박막의 형상 및 확산 정도를 관찰하기 위하여 Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometer(XRD), transmission electron microscopy(TEM), auger electron spectroscopy (AES)가 사용되었다.

1. 서 론

현재 고유가 시대와 화석연료의 고갈에 대비한 신·재생에너지에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 그 중 하나인 태양에너지는 우리가 쉽게 얻을 수 있는 에너지원으로서 환경 친화적이며 사실상 무한한 자원으로 이에 대한 관심이 많아지고 있다.

태양전지는 이러한 태양 에너지를 이용하여 직접 전기에너지로 변환시키는 장치이다. 태양전지의 원료인 폴리 실리콘은 bell-jar 반응기를 이용하여 생산하고 있으며, 전기 공급 수단으로 실리콘 rod를 사용하고 있다. 하지만 실리콘은 비저항 값이 크기 때문에 일정 온도 이상으로 예열을 해서 비저항 값을 낮추어야 하는 문제점이 있으며, 이에 따른 별도의 예열 장치비와 예열에 따른 추가 운전비용이 부가적으로 요구된다는 단점이 있다.

본 연구에서는 현재 rod로 사용되는 실리콘 대신 비저항 값이 낮은 금속을 슬림 로드 물질로 대체하고자 한다. 금속 rod로의 대체는 별도의 예열 장치가 필요 없고, 또한 보다 낮은 전력으로도 금속 rod를 가열할 수 있기 때문에 보다 경제적으로 폴리 실리콘을 생산할 수 있다는 장점이 있다.

본 연구에서는 고온에서의 실리콘과 금속 core rod간의 불순물 확산 정도와 금속의 형상변화를 통한 최적의 core rod를 선정하고자 실험을 하였다. 실리콘과 다양한 금속 core rod간의 계면 변화를 알고자 실리콘기판 위에 금속 물질을 증착한 후 증착 샘플을 고온의 열처리를 통해

계면의 확산 정도 및 형상 변화를 관찰하였다.

2. 실험 방법

2.1 박막의 증착

본 실험에서는 실리콘 웨이퍼 위에 core rod 대체 물질을 증착시키기 위하여 DC(direct current)와 RF(radio frequency) power로 이루어진 co-sputter system (Fig.1)을 사용하였다. 본 장치는 하나의 target 또는 2개의 target으로 사용할 수 있도록 구성된 flexible 한 시스템이다. Target은 refractory metal 계열의 tungsten(W), molybdenum(Mo), tantalum(Ta)이 사용되었으며 co-sputtering을 통해 다성분계의 박막을 증착하였다.

증착기판은 3" 크기의 실리콘 웨이퍼((100), p-type)를 substrate로 사용하였고 chamber 내부

-
- 1) 한국과학기술원 생명화학공학과
E-mail : SeungBinPark@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3928 Fax : (042)869-3910
 - 2) 한국과학기술원 생명화학공학과
E-mail : trution@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3968 Fax : (042)869-3910
 - 3) 한국과학기술원 생명화학공학과
E-mail : lhwasong@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3968 Fax : (042)869-3910
 - 4) 한국화학연구원 신화학연구단
E-mail : hykim@kriect.re.kr
Tel : (042)860-7516 Fax : (042)860-7590

의 substrate holder에 장착하였다. 로터리 펌프와 터보 펌프를 이용하여 sputter chamber 내부를 초고진공 (1.2×10^{-6} torr 이하)으로 만들어 주고, 6N (99.9999%) Ar gas를 주입하여 증착 시 압력을 5.0×10^{-2} torr으로 유지하였다. 기판의 온도는 120°C 로 유지하였으며, co-sputter시에는 기판을 rotation 시켜 증착이 균일하게 되도록 실험을 하였다. 증착 시간은 15분에서 30분으로 유지하였다.

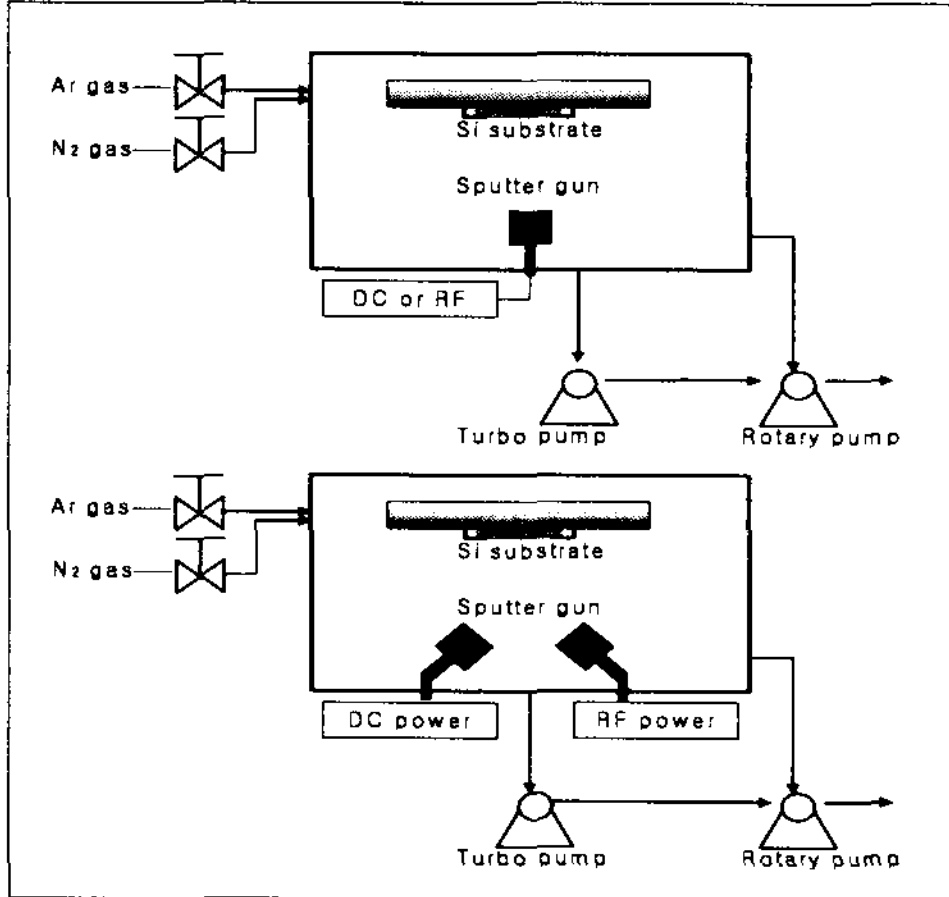


Fig.1 Schematic diagram of (a) one-target (b) two-target system.

2.2 환원 및 열처리

실리콘 웨이퍼와 증착된 박막(core rod 대체 물질)간의 확산 거동을 살피기 위해, tube furnace를 이용(Fig.2), 여러 온도에서 열처리를 하여 그에 따른 변화를 관찰하였다. 샘플은 500°C 에서 3시간 동안 환원 처리를 하였고, 환원 처리한 sample을 700°C 에서 1000°C 까지의 온도에서 1시간 동안 열처리하였다.

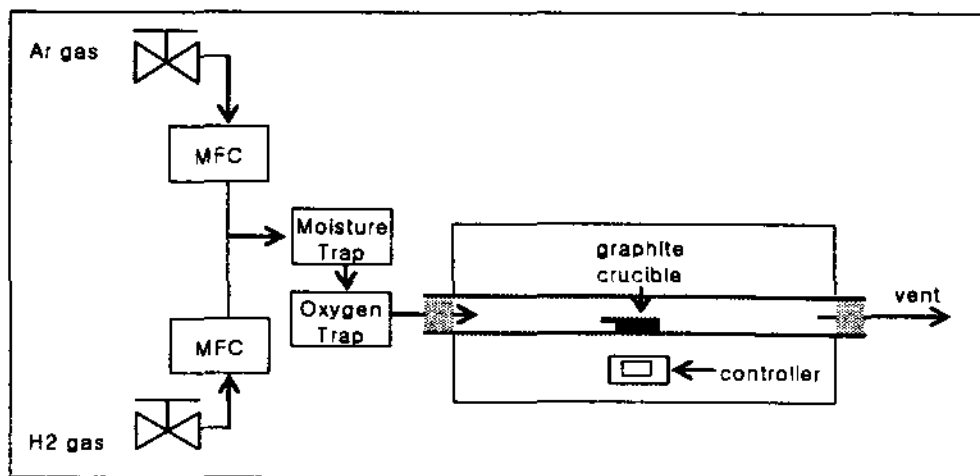


Fig.2 Schematic diagram of tube furnace system.

3. 실험 결과 및 토론

3.1 W / Si

RF power에 W target을 장착하여 power 50W, substrate 온도 120°C 에서 실리콘 웨이퍼 위에 텅스텐을 30분간 증착시켰다. SEM 분석 결

과 약 450nm의 tungsten film이 증착되었고, 500°C 이상에서 열처리를 한 박막들의 표면에서 crack이 발생하는 것을 관찰할 수 있었다(Fig.3). XRD pattern 분석 결과 700°C 에서 W film의 결정성이 가장 좋은 것으로 분석되었고(Fig.4), AES depth profile data 결과 800°C 까지의 열처리에서 실리콘 기판 내부로 텅스텐의 확산 현상이 뚜렷하게 보이지 않았다(Fig.5).

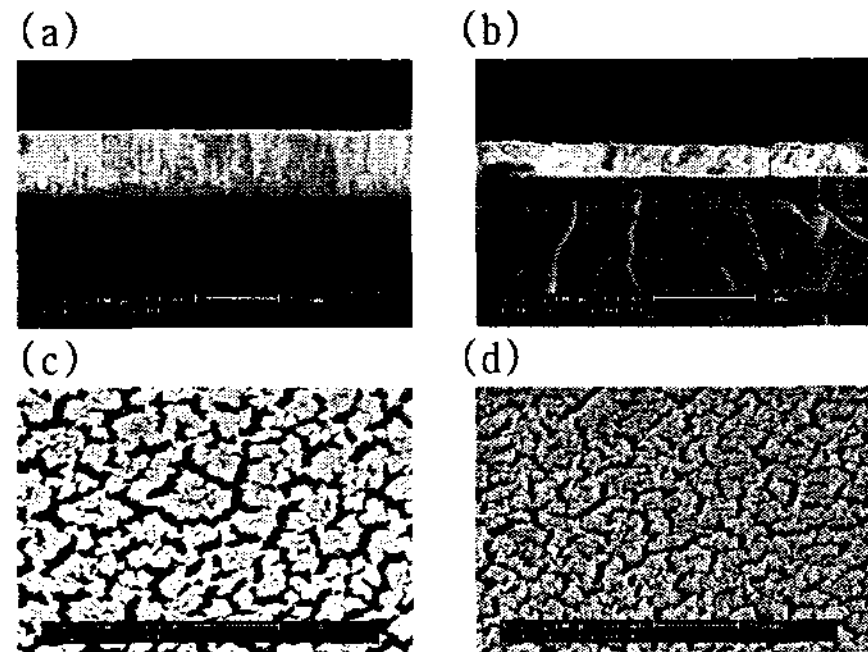


Fig.3 SEM cross-sectional images of W/Si samples (a) as-deposited, (b) annealed at 800°C and surface images of samples (c) reduced at 500°C , (d) annealed at 800°C .

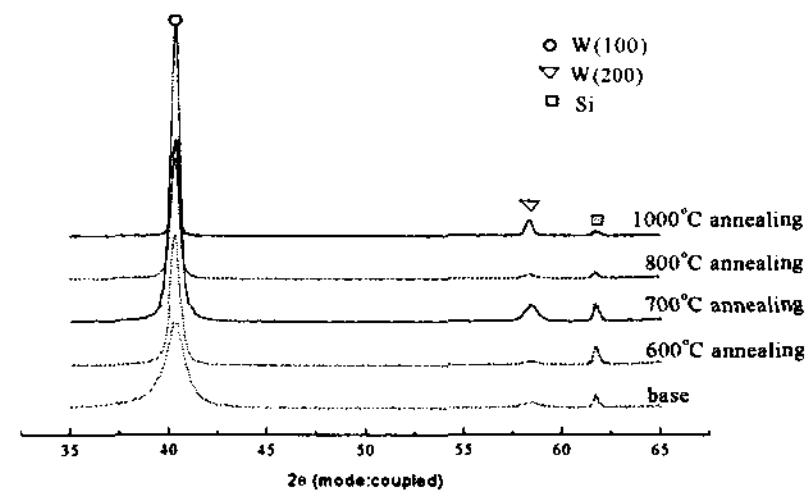


Fig.4 XRD patterns of W/Si samples.

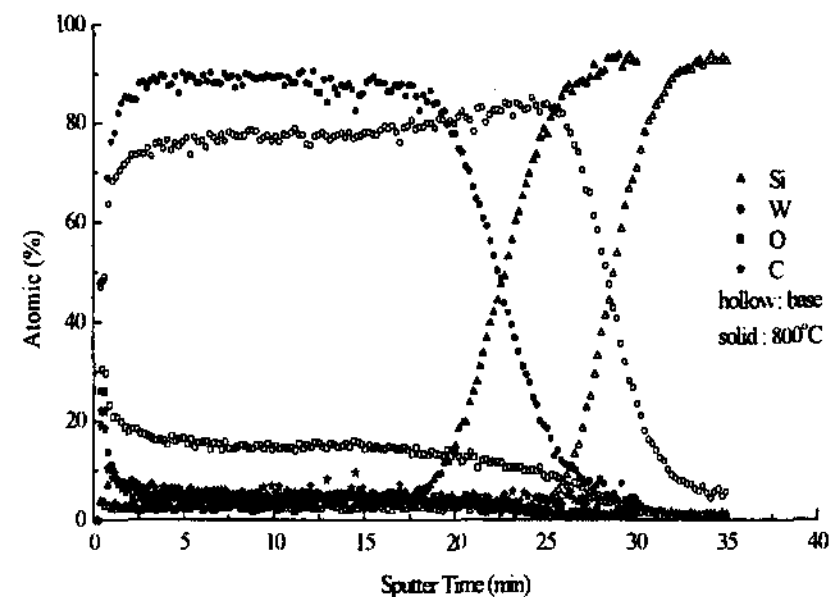


Fig.5 AES depth profile of W/Si samples.

3.2 Ta-Mo / Si

Ta-Mo alloy target을 사용하여 DC 15W, substrate 온도 120°C 에서 실리콘 웨이퍼 위에 Ta-Mo을 30분 동안 증착하였다. SEM 분석 결과 400nm의 두께로 증착된 film은 700°C 까지는 뚜렷

한 morphology의 변화를 보이지 않다가 800°C에서는 rod 형태의 morphology를 보였고 1000°C에서는 결정들이 성장하는 형태가 보였다(Fig.6). XRD 분석 결과 (Fig.7) 열처리 온도가 올라감에 따라 격자 간 넓이가 팽창하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 800°C에서의 열처리한 결과에서는 Mo과 Si가 반응하여 MoSi₂의 새로운 상이 생성된 것을 볼 수 있다. 1000°C 이상에서는 기존의 Ta-Mo의 peak이 사라지고 새로운 peak들이 보여진다. 이는 1000°C 이상에서는 Ta, Mo이 산화되려는 성질이 강해서, ppm 정도의 산소와도 결합하여 oxide 형태를 이루었음을 보여준다. XRD 결과 Mo보다 Ta이 보다 산화되는 성질이 강함을 알 수 있다. 이는 TEM 분석결과 (Fig.8)에서도 동일한 결과를 보여준다.

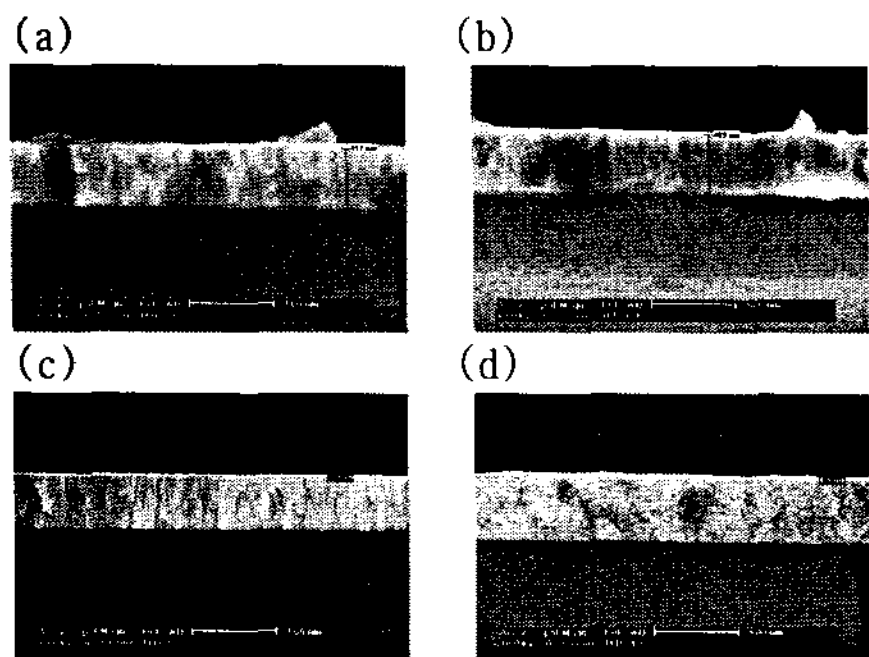


Fig.6 SEM cross-sectional images of Ta-Mo/Si samples : (a) as-deposited (b) reduced at 500°C and annealed at (c) 800°C (d) 1000°C.

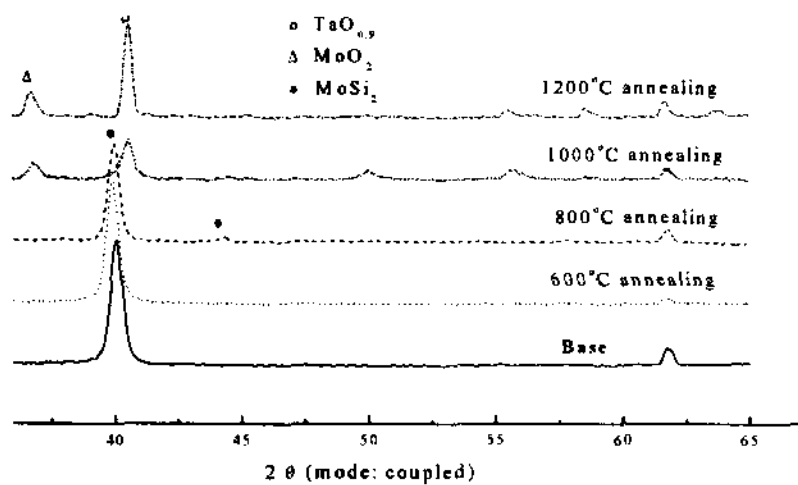


Fig.7 XRD patterns of Ta-Mo/Si samples.

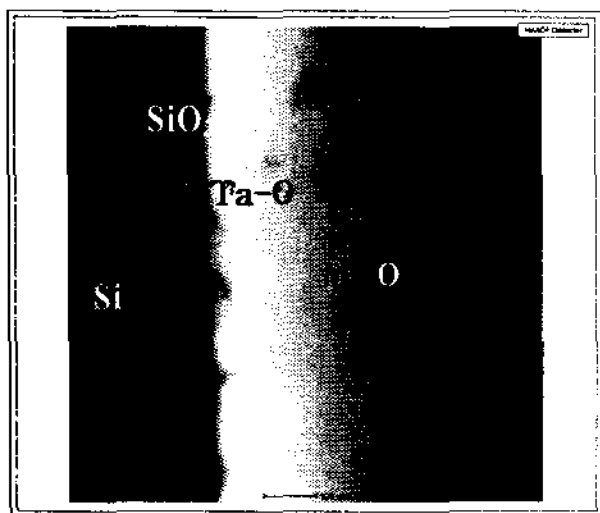


Fig.8 TEM cross-sectional image of Ta-Mo/Si sample annealed at 1200°C.

3.3 W-Ta-Mo / Si

RF power에 W target을 DC power에 Ta-Mo target을 장착하여 각각 동일한 15W의 power를 공급하여 substrate 온도 120°C에서 실리콘 웨이퍼 위에 W-Ta-Mo를 15분간 증착시켰다.

SEM 분석 결과(Fig.9) W-Ta-Mo film이 약 100nm의 두께로 증착되었음을 알 수 있었고, 800°C까지는 안정한 morphology를 보였으나 1000°C에서 박막에 균열이 생기고 기판과 박막 사이에 새로운 층이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

XRD pattern 분석결과(Fig.10) 1000°C까지 amorphous한 형태로 박막이 형성된 것을 알 수 있었으나 이는 oxide층의 형성으로 인한 것임을 TEM 분석 결과 알 수 있었다(Fig.11). 또한 TEM mapping 결과에서 볼 수 있듯이 W-Mo 결합과 Ta-O결합이 다른 결정으로 성장하였음을 볼 수 있었고 이 결과는 고온에서 Ta과 oxygen과의 결합이 W과 Mo 보다 강하다는 것을 보여준다.

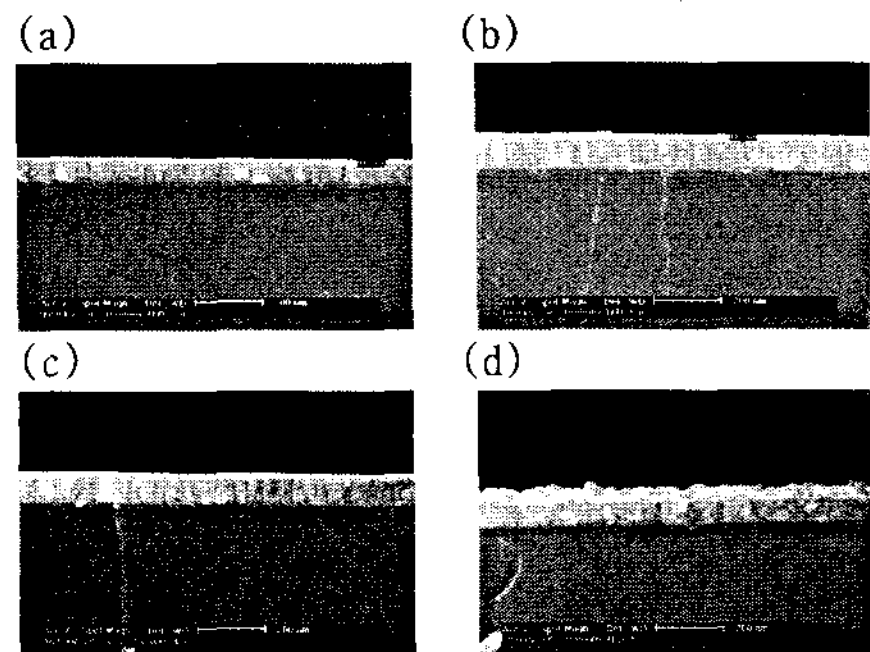


Fig.9 SEM cross-sectional images of W-Ta-Mo/Si samples : (a) as-deposited (b) reduced at 500°C and annealed at (c) 800°C (d) 1000°C.

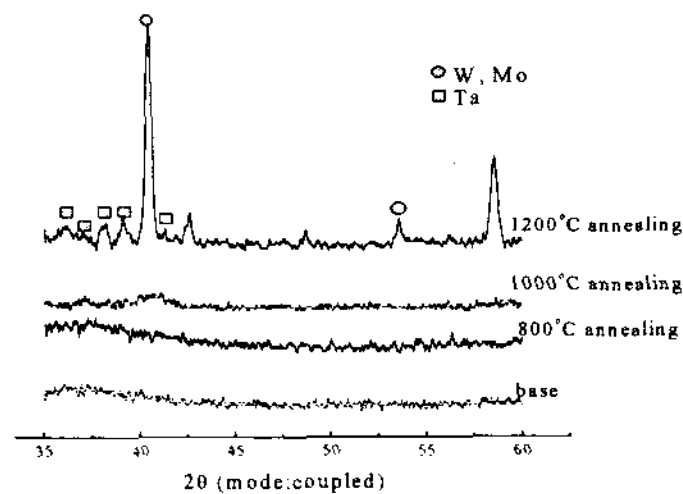


Fig.10 XRD patterns of W-Ta-Mo/Si samples.

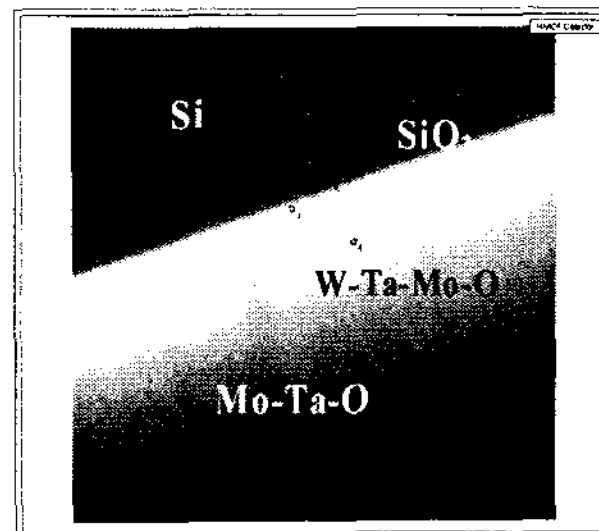


Fig.11 TEM cross-sectional image of W-Ta-Mo/Si sample annealed at 800°C.

3.4 W-Mo / Si

RF power에 W target을 DC power에 Mo target을 장착하여 substrate 온도 120℃에서 실리콘 웨이퍼 위에 W-Mo을 30분간 증착시켰다.

SEM과 EDS 결과 W의 비율이 높을수록 crack이 현저히 발생했으며, oxygen과의 결합은 줄어드는 것으로 분석되었다. (Fig. 12)

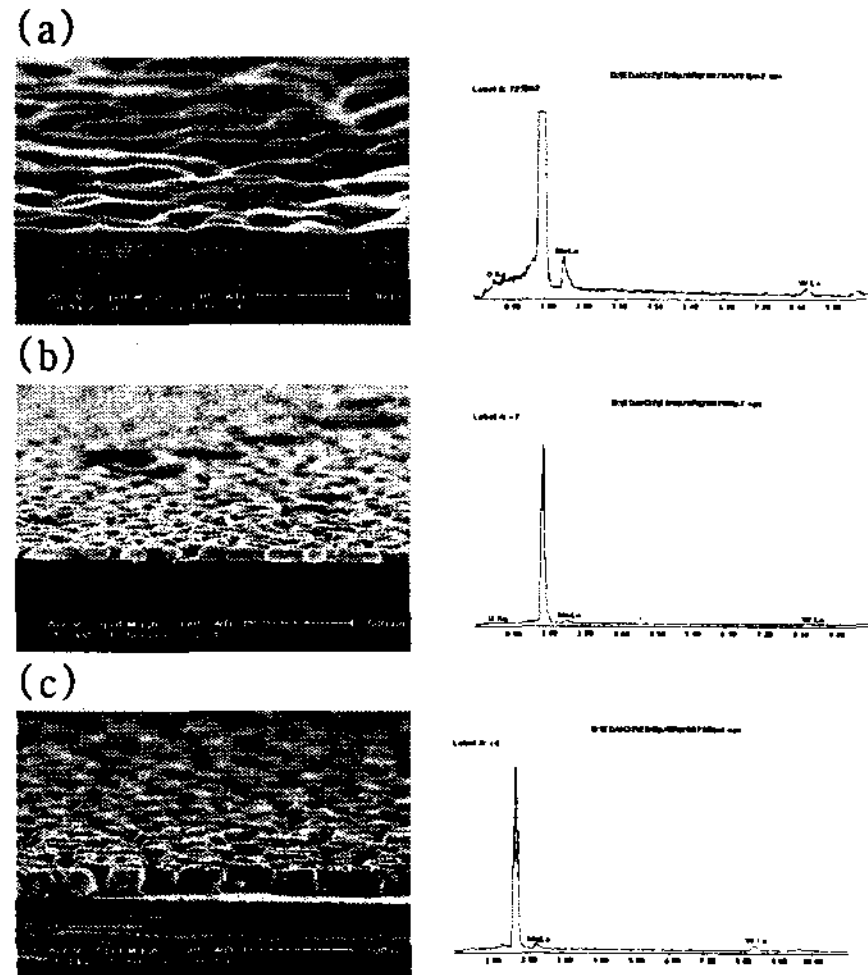


Fig.12 SEM images and EDS data of W-Mo/Si films annealed at 1000℃: W:Mo (a) 6:4 (b) 7:3 (c) 9:1

4. 결론

본 연구를 통해 고온에서의 실리콘과 core rod 대체 물질 간 확산 및 반응을 살펴보았다. 텅스텐 박막의 경우 연성이 부족하여 고온에서 박막이 깨지는 성질을 보였고, 탄탈륨의 경우 고온에서 oxygen과 쉽게 결합하려는 성질이 있어, core rod에 적용하기에는 무리가 있을 것으로 판단되었다. 따라서 텅스텐을 주 물질로 사용하여 고온에서의 oxygen과의 결합을 줄이고 여기에 몰리브덴을 첨가 물질로 사용하여 crack의 발생을 줄일 수 있는 W-Mo alloy가 core rod 대체 물질로서 적합한 것으로 분석되었다.

후 기

본 연구는 에너지관리공단에서 지원하고 동양제철화학(주)에서 주관하는 프로젝트의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] Eicke R. Weber, 1983, "Transition metals in Silicon", *J. Appl. Phys.*, A 30, 1-22
- [2] J.L.Benton et.al., 1999, "Behavior of Molybdenum in Silicon Evaluated for Integrated Circuit

Processing", *J.Electrochem. Soc.*, 146 (5) 1929-1933

- [3] V.T.Ababkov et.al., 1973, "Mechanical properties of Mo-W alloys", *Metal. I Term.*
- [4] David A Glocker et.al., "Handbook of thin film process technology", 1995
- [5] R.M.Burger et.al., "Fundamentals of silicon integrated device technology", 1967