

# RF 플라즈마에 의해 생성된 산소 플라즈마의 발광 스펙트럼

김도엽<sup>a</sup> · 김민수<sup>a</sup> · 김태훈<sup>a</sup> · 김군식<sup>a</sup> · 최현영<sup>a</sup> · 조민영<sup>a</sup> · 전수민<sup>a</sup> · 박성동<sup>b</sup> · 김진하<sup>b</sup> · 김은도<sup>b</sup> · 황도원<sup>b</sup> · 임재영<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>인제대학교 나노시스템공학과, 김해 621-749

<sup>b</sup>(주)알파플러스, 포항 790-834

(2009년 2월 10일 받음, 2009년 3월 10일 수정, 2009년 3월 11일 확정)

본 연구에서는 ZnO 박막을 성장하기 위한 plasma-assisted molecular beam epitaxy (PAMBE)에 장착된 플라즈마관에 13.56 MHz의 rf 전력을 인가하였을 때 발생하는 산소 플라즈마의 발광 스펙트럼을 광발광 분광기(optical emission spectroscopy: OES)를 이용하여 조사하였다. 실험은 산소 가스 유량을 1 sccm에서 20 sccm, rf 전력을 25W에서 250 W 범위에서 플라즈마관의 오리피스의 직경을 각각 3 mm 와 5 mm로 달리하여 행해졌다. 산소 플라즈마를 발생시켰을 때 오리피스의 직경에 상관없이 전형적인 산소 플라즈마의 발광 스펙트럼이 관측되었다. 특히 776.8 nm와 843.9 nm에서  $3p^5P-3s^5S^0$ ,  $3p^3P-3s^3S^0$  전이에 기인하는 강한 산소 원자 발광선이 관측되었다. 산소 유량과 rf 파워가 증가함에 따라 776.8 nm와 843.9 nm의 발광 세기는 증가하였고, 776.8 nm의 스펙트럼 발광 세기의 증가율이 843.9 nm의 스펙트럼 발광 세기 증가율보다 컸다. 또한 오리피스 직경이 3 mm일 때가 5 mm일 때보다 산소 플라즈마가 더 안정적으로 발생하였다.

주제어 : RF plasma, 산소 플라즈마, 광발광 분광기, 분자선에피택시

## I. 서 론

금속 산화 박막은 세라믹 초전도 소자, 강유전체 기억소자, 광전소자 분야에 많이 사용되고 있다. 특히 최근에는 산화물 박막인 ZnO는 밴드갭이 3.36 eV로 넓고, 엑시톤 구속 에너지가 60 meV로 매우 크므로 자외선에서 가시광선 영역의 발광다이오드(light emitting diode)와 자외선 레이저(UV laser)등에 응용 가능하며, 우수한 압전 특성을 가지고 있어서 acoustic wave transducers, acousto-optic, optical wave-guides, acousto-electronics, sensor device등에 이용될 수 있다. 또한 ZnO는 가시광선영역에서 높은 투과율, 굴절률을 가지며 디스플레이 및 태양전지의 투명 전도막으로도 활용될 수 있어 많은 연구가 진행되고 있다 [1-6]. 이러한 산화물 박막 제작에는 O<sub>3</sub> [7], NO<sub>2</sub> [8], N<sub>2</sub>O [9]등과 같은 산화가스과 더불어 산소 플라즈마에 의해 생성된 여기상태 산소, 중성 및 이온화된 산소 등이 사용되고 있다. 그중에서 산소 플라즈마에 의해 생성된 활성산소는 금속 박막의 산화에 반응성이 매우 좋아서 많은

연구가 진행되고 있다. 활성산소를 발생시키는 플라즈마 방법에는 dc 플라즈마 [10], ECR (electron cyclotron resonance) 플라즈마 [11], rf 플라즈마 [12-17]등이 이용되고 있다. 이들 방법에 의해 발생된 플라즈마 속에는 많은 양의 이온들이 존재하고 있으며, 이들 이온들은 박막 성장에는 기여하지 못할 뿐만 아니라 성장되는 산화물 박막에 손상을 준다. 또한 산화물 박막 성장에 직접적으로 관여하고 있는 776.8 nm와 843.9 nm의 발광 스펙트럼을 내는 여기 산소기는 플라즈마 건의 작동 변수에 의존한다. 즉, 산소 플라즈마를 사용하는 산화물 박막 성장에 있어서 플라즈마 조건에 따라 분자나 원자의 입자들이 지닌 에너지와 농도의 분포는 변하게 된다. 이러한 입자들의 거동 변화는 정확한 성장기구에 대한 해석과 최적의 박막 성장에 대한 기술개발을 어렵게 하는 요소로 작용한다. 그러므로 고품질의 산화물 박막을 얻기 위해서는 플라즈마 조건을 최적화시키는 연구가 필요하며, 산화물 박막 성장에 있어서 산소 플라즈마의 영향을 이해하는 것은 산화물 박막을 이용하는 소자의 성능을 높이는데 매우 중요한 기초가 된다. 이

\* [전자우편] jyleem@inje.ac.kr

에 본 연구에서는 plasma-assisted molecular beam epitaxy (PAMBE)를 이용하여 ZnO 박막을 성장시킬 때 사용되는 rf 플라즈마 건을 자체적으로 설계 및 제작하고, 플라즈마 발광 특성을 rf 전력, 산소 분압, 오리피스 크기 등에 따라 측정 및 분석하였다.

## II. 실험방법

Fig. 1은 ZnO 박막 성장을 위한 PAMBE 시스템((주)알파플러스, AP-MBE100) 개략도로써 main chamber와 load-lock chamber로 구성되며 터보 분자 펌프(turbo molecular pump: TMP)를 사용하여 기저 압력(base pressure)을 각각  $1.2 \times 10^{-8}$  Torr,  $1.2 \times 10^{-4}$  Torr 정도로 유지하였다. 플라즈마 건은 13.56 MHz의 rf를 사용하여 300 W까지 사용 가능하며 rf matching은 조절이 가능한 가변 capacitor를 사용하여 reflect power를 5%이하로 조절할 수 있었다. 산소 가스 유량은 mass flow controller (MFC)를 사용하여 일정한 유량을 유지하여 안정한 플라즈마를 형성토록 하였다. 산소 플라즈마 발광 특성을 조사하기 위해 사용된 광발광 분광기는 Ocean Optics, Inc.에서 제작된 PC 기반의 PC plug-in 분광기로써 플라즈마에서 나오는 빛은 플라즈마 건 아래 부분에 직경 1.33"의 view port를 통해 광섬유를 거쳐 분광기로 들어갔다. 이때 rf 전력은 25~250 W, 산소 가스 유량은 1~20 sccm 범위에서 오리피스 직경 크기를 각각 3 mm와 5 mm로 달리하여 플

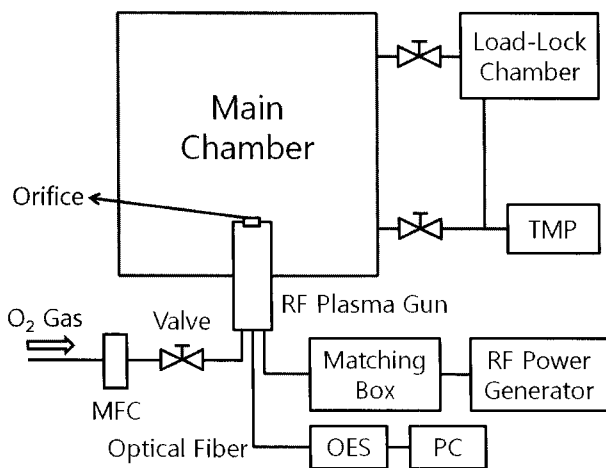


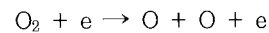
Figure 1. Schematic diagram of the experimental system.

라즈마 발광 특성을 조사하였다.

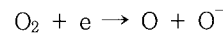
## III. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 오리피스 직경 3 mm, rf 전력 250 W, 산소 유량 20 sccm에서 챔버 내 압력이  $5.6 \times 10^{-4}$  Torr일 때 산소 플라즈마의 발광 스펙트럼 결과이다. 일반적으로 산소 플라즈마에서 산소 원자는 주로 다음과 같은 반응식에 의해 형성되며,

(i) Electron impact dissociation:

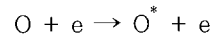


(ii) Dissociative attachment:

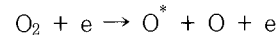


여기 산소 원자( $\text{O}^*$ )는 다음과 같은 반응식에 의해 형성된다.

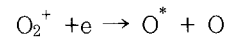
(i) Direct excitation:



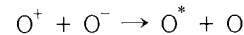
(ii) Electron impact dissociation:



(iii) Dissociative recombination:



(iv) Ion-ion recombination:



이와 같은 여기 산소 원자 발생기구 중에서는 전자 충돌에 의한 (i) 산소 원자의 직접 여기나 (ii) 산소 분자의 해리 반응이 (iii) 해리 재결합이나 (iv) 이온-이온 재결합에 비

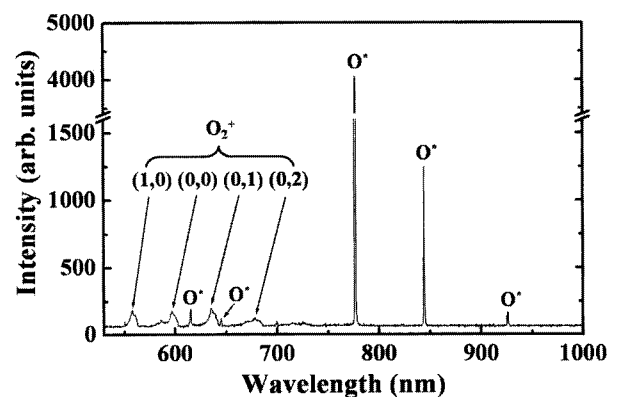


Figure 2. Optical emission spectrum from oxygen plasma at an rf power of 250 W and a pressure of  $5.6 \times 10^{-4}$  Torr.

해 여기 산소 원자의 주된 발생기구이다 [18,19]. 본 연구에서는 rf 플라즈마 건에 의해 생성된 산소 플라즈마의 이온화된 산소 분자와 여기 산소 원자에 해당하는 스펙트럼 선이 관측되었으며, 이온화된 산소 분자에서 나오는 넓은 영역의 스펙트럼은 각각 558.1, 596.8, 635.1, 677.7 nm 에서 관측되었다. 약한 여기 산소 원자 스펙트럼 선은 615.5, 645, 926 nm에서 관측되었고 이들 여기 산소 원자들은 각각  $4d^5D^0-3p^5P$ ,  $5s^5S^0-3p^5P$ ,  $3d^5D^0-3p^5P$  전이에 기인한다. 산소 플라즈마의 지배적인 여기 산소 원자 스펙트럼 선은 각각 776.8 nm와 843.9 nm에서 관측 되었고 이들 여기 산소 원자들은 각각  $3p^5P-3s^5S^0$ ,  $3p^3P-3s^3S^0$  전이에 기인한다 [14,20-22]. 산화물 박막 성장에 직접적으로 관여하는 776.8 nm 와 843.9 nm 발광 세기는 다른 파장대의 산소 플라즈마 발광 세기에 비해 776.8 nm는 약 20배, 843.9 nm는 약 6.5 배 더 컸다.

Fig. 3은 오리피스 직경 3 mm, rf 전력 250 W일 때 산소 유량에 따른 776.8, 843.9 nm의 발광 세기와 챔버 내 압력 변화를 보여주고 있다. 산소 유량이 1 sccm일 때 챔버 내 압력은  $7.2 \times 10^{-5}$  Torr였고 산소 플라즈마의 발광 스펙트럼은 관측되지 않았다. 산소 유량이 2 sccm일 때 챔버 내 압력은  $1.2 \times 10^{-4}$  Torr로 증가하였으며 산소 플라즈마의 발광 스펙트럼이 관측되었다. 산소 유량이 증가함에 따라 776.8, 843.9 nm의 발광 세기는 증가하였으며 776.8 nm의 발광 세기의 증가율이 843.9 nm의 발광 세기 증가율보다 컸다. 발광 세기의 증가는 산소 유량이 증가함에 따라 여기 산소 원자 밀도가 증가했기 때문이다. 오리피스 직

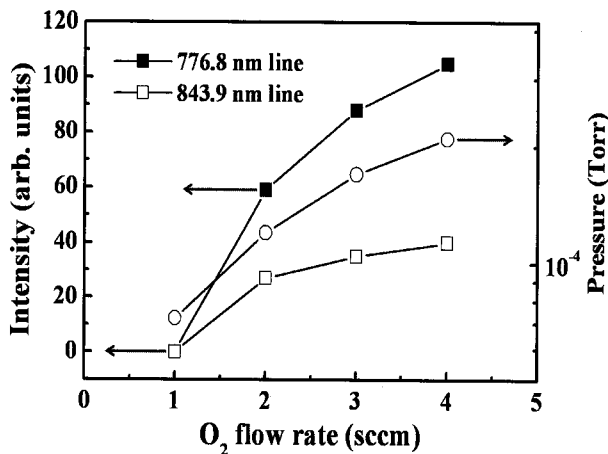


Figure 3. Spectral intensities of 776.8 and 843.9 nm emission lines and pressure at different O<sub>2</sub> flow rate.

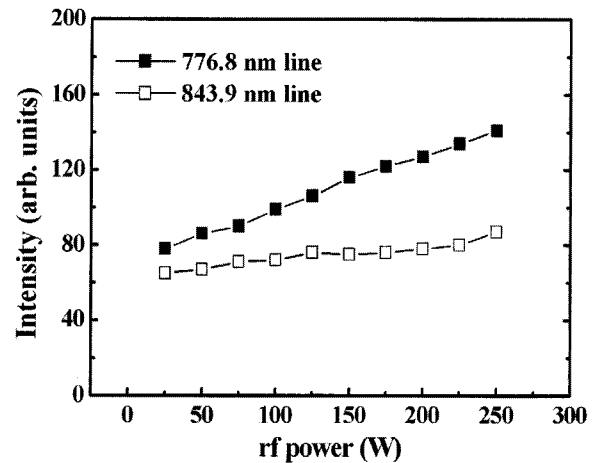


Figure 4. Spectral intensities of 776.9 and 843.9 nm emission lines as a function of rf power for orifice 3 mm in diameter.

경이 5 mm일 때 역시 산소 유량이 2 sccm일 때부터 산소 플라즈마의 발광 스펙트럼이 관측되었으며 산소 유량이 증가함에 따라 Fig. 3의 결과와 비슷한 경향을 보였으나 발광 세기는 더 작았다. 일반적으로 ZnO 박막 성장에 직접적으로 관여하고 있는 776.8 nm와 843.9 nm의 발광 스펙트럼의 세기가 클수록 산화 반응성이 더 커질 수 있지만 ZnO 박막 성장시 챔버 내 압력이 높으면 성장된 ZnO 박막에는 많은 결함들이 존재하여 결정성이 나빠질 수 있어 보통  $10^{-5} \sim 10^{-4}$  Torr 정도의 압력하에서 ZnO 박막 성장이 이루어지고 있다 [2,23-25]. Fig. 3에서 보듯이 산소 유량이 4 sccm일 때 챔버 내 압력이  $2 \times 10^{-4}$  Torr를 넘어서므로 본 PAMBE 시스템의 경우 향후 ZnO 박막 성장시 산소 유량

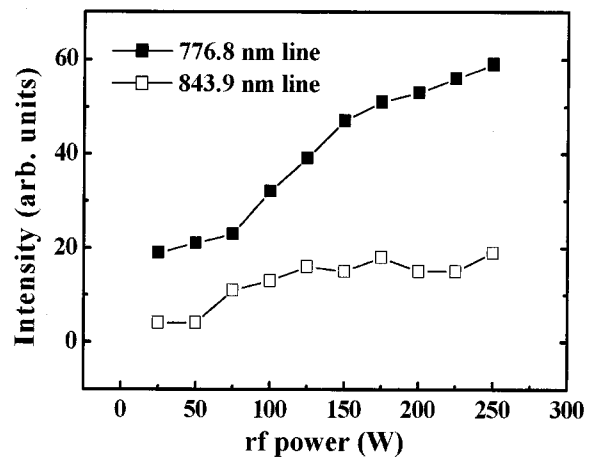


Figure 5. Spectral intensities of 776.8 and 843.9 nm emission lines as a function of rf power for orifice 5 mm in diameter.

은 4 sccm보다 낮은 조건하에서 박막 성장이 이루어져야 한다.

Fig. 4는 오리피스 직경 3 mm, 산소 유량 3 sccm일 때 rf 전력에 따른 776.8, 843.9 nm의 발광 세기 변화를 나타낸 것이다. rf 전력이 증가함에 따라 776.8, 843.9 nm의 발광 세기는 거의 선형적으로 증가하는 경향을 보였다. 776.8, 843.9 nm의 발광 세기의 증가는 rf 전력이 증가함에 따라 산소 플라즈마의 여기 산소 원자 밀도가 증가했기 때문이다. 또한 Fig. 3의 결과와 마찬가지로 rf 전력 증가에 따라 776.8 nm의 발광 세기의 증가율이 843.9 nm의 발광 세기 증가율보다 컸다.

Fig. 5는 오리피스 직경 5 mm, 산소 유량 3 sccm일 때 rf 전력에 따른 776.8, 843.9 nm의 발광 세기 변화를 나타낸 것이다. Fig. 4의 결과와 마찬가지로 rf 전력이 증가함에 따라 776.8, 843.9 nm의 발광 세기가 증가하였고 776.8 nm의 발광 세기의 증가율이 843.9 nm의 발광 세기 증가율보다 컸다. 하지만 발광 세기는 오리피스 직경이 3 mm일 때보다 작았고 발광 세기 증가율이 선형적이지 않은 것으로 보아 오리피스 직경이 3 mm일 때 산소 플라즈마가 더 안정적으로 발생한다는 것을 알 수 있다. 이는 MFC를 통해 플라즈마 건으로 주입된 산소 가스가 오리피스 직경이 클 때보다 오리피스 직경이 작을 경우 더 오랜 시간동안 플라즈마 건 내부에 존재함으로써 여기 산소 원자가 발생될 가능성이 더 커지게 되기 때문이다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 PAMBE에 장착된 13.56 MHz의 rf 플라즈마 건을 이용하여 산소 플라즈마를 발생시키고 그 발광 특성을 광발광 분광기를 이용하여 rf 파워, 산소 분압, 오리피스 크기 등에 따라 측정 및 분석하였다. 전형적인 산소 플라즈마의 발광 스펙트럼이 관측되었으며 ZnO 박막 성장 시 직접적으로 관여하는 776.8, 843.9 nm의 발광 세기가 다른 파장대의 발광세기보다 매우 우세하게 나타났다. 산소 유량, rf 파워가 증가함에 따라 776.8, 843.9 nm의 발광 세기는 증가하였고, 776.8 nm의 발광세기 증가율이 843.9 nm의 발광세기 증가율보다 컸다. 또한 오리피스 직경이 5 mm일 때보다 3 mm일 때 776.8, 843.9 nm의 발광 세기가 더 컸으며 rf 파워에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 보였다.

#### 참고문헌

- [1] Y. Chen, D. M. Bagnall, H.-J. Koh, K.-T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao, *J. Appl. Phys.* **84**, 3912 (1998).
- [2] S.-H. Lima, D. Shindoa, H.-B. Kangb, and K. Nakamura, *J. Cryst. Growth* **225**, 208 (2001).
- [3] Z. Yang, J.-H. Lim, S. Chu, Z. Zuo, and J. L. Liu, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 3375 (2008).
- [4] J. S. Wang, C. S. Yang, M. J. Liou, C. X. Wu, K. C. Chiu, and W. C. Chou, *J. Cryst. Growth* **310**, 4503 (2008).
- [5] K. Hirano, M. Fujita, M. Sasajima, T. Kosaka, and Y. Horikoshi, *J. Cryst. Growth* **301-302**, 370 (2007).
- [6] M.-I. Kang, M.-W. Kim, Y.-G. Kim, J.-W. Ryu, and H.-O. Jang, *J. Kor. Vac. Soc.* **17**, 204 (2008).
- [7] D. D. Berkley, B. R. Johnson, N. Anand, K. M. Beauchamp, L. E. Conroy, A. M. Goldman, J. Maps, K. Mauersberger, M. L. Mecartney, J. Morton, M. Tuominen, and Y.-J. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1973 (1988).
- [8] S. Watanabe, M. Kawai, and T. Hanada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L1111 (1990).
- [9] A. Gupta and B. W. Hussey, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1211 (1991).
- [10] A. Schuhl, R. Cabanel, S. Lequien, B. Ghyselen, S. Tyc, G. Creuzet, and J. Siejka, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 819 (1990).
- [11] P. O'keeffe, S. Komuro, S. Den, T. Morikawa, and Y. Aoyagi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 3164 (1991).
- [12] T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, Y. Bando, and H. Mazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L91 (1988).
- [13] K. Yamauchi, K. Takahashi, and E. Yabe, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 2434 (1993).
- [14] U. Cvelbar, N. Krstulovic, S. Milosevic, and M. Mozetic, *Vacuum* **82**, 224 (2008).
- [15] C. J. Pan, C. W. Tu, C. J. Tun, C. C. Lee, and G. C. Chi, *J. Cryst. Growth* **305**, 133 (2007).
- [16] J. W. Lee, J. H. Choi, S. K. Han, S. M. Yang, S.

- K. Hong, and J. Y. Lee, *J. Cryst. Growth* **310**, 1118 (2008).
- [17] S. K. Lee, J. Y. Kim, H. S. Kwack, B. J. Kwon, H. J. Ko, T. Yao, and Y. H. Cho, *J. Kor. Vac. Soc.* **16**, 463 (2007).
- [18] R. E. Walkup, K. L. Saenger, and G. S. Selwyn, *J. Chem. Phys.* **84**, 2668 (1986).
- [19] E. J. H. Collart, J. A. G. Baggerman, and R. J. Visser, *J. Appl. Phys.* **70**, 5278 (1991).
- [20] J. Musil, J. Matous, and A. Rajskey, *Czech. J. Phys.* **43**, 533 (1993).
- [21] D. M. Kearns, D. R. Gillen, D. Voulot, R. W. McCullough, W. R. Thompson, G. J. Cosimini, E. Nelson, P. P. Chow, and J. Klaassen, *J. Vac. Sci. Technol. A* **19**, 993 (2001).
- [22] S. P. Sharma, B. A. Cruden, M. V. V. S. Rao, and A. A. Bolshakov, *J. Appl. Phys.* **95**, 3324 (2004).
- [23] S. Im, B. J. Jin, and S. Yi, *J. Appl. Phys.* **87**, 4558 (2000).
- [24] T. Makino, G. Isoya, Y. Segawa, C. H. Chia, T. Yasuda, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, and H. Koinuma, *J. Cryst. Growth* **214-215**, 289 (2000).
- [25] H. J. Ko, Y. Chen, S. K. Hong, and T. Yao, *J. Cryst. Growth* **209**, 816 (2000).

## Optical Emission Spectra of Oxygen Plasma Produced by Radio-Frequency Plasma

Do Yeob Kim<sup>a</sup>, Min Su Kim<sup>a</sup>, Tae Hoon Kim<sup>a</sup>, Ghun Sik Kim<sup>a</sup>,  
Hyun Young Choi<sup>a</sup>, Min Young Cho<sup>a</sup>, Su Min Jeon<sup>a</sup>, Sung Dong Park<sup>b</sup>,  
Jin Ha Kim<sup>b</sup>, Eundo Kim<sup>b</sup>, Do-Weon Hwang<sup>b</sup>, and Jae-Young Leem<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>*School of Nano System Engineering, Inje University, Gimhae 621-749*

<sup>b</sup>*ALPHAPLUS Co., Ltd., Pohang 790-834*

(Received February 10, 2009, Revised March 10, 2009, Accepted March 11, 2009)

We investigated optical emission of oxygen plasma discharged by 13.56 MHz radio frequency (rf) by using optical emission spectroscopy (OES). Experimental measurement is done at a range of oxygen flow rate of 1~20 sccm, rf power of 25~250 W, and orifice 3 and 5 mm in diameter. When oxygen plasma was generated, typical emission spectra for oxygen plasma were observed regardless of diameter of orifice. Strong atomic emission lines are observed at 776.8 and 843.9 nm, corresponding to the  $3p^5P-3s^5S^0$  and  $3p^3P-3s^3S^0$  transitions, respectively. The emission intensity of line at 776.8 and 843.9 nm increased with increasing the oxygen flow rate and rf power. The increasing rate of emission intensity of 776.8 nm line was larger than that of 843.9 nm line. When the diameter of orifice was 3 mm, the oxygen plasma was more stably generated than orifice 5 mm in diameter.

Keywords : RF plasma, Oxygen plasma, Optical emission spectroscopy, Plasma-assisted molecular beam epitaxy

\* [E-mail] [jyleem@inje.ac.kr](mailto:jyleem@inje.ac.kr)