

Cl₂/BCl₃/Ar 플라즈마에서 반응성 이온들에 의해 식각된 ZnO 박막 표면 연구

우종창¹, 김창일^{1,a}

¹ 중앙대학교 전자전기공학부

A Study of the Etched ZnO Thin Films Surface by Reactive Ion in the Cl₂/BCl₃/Ar Plasma

Jong-Chang Woo¹ and Chang-Il Kim^{1,a}

¹ School of Electrical and Electronics Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

(Received July 5, 2010; Revised September 13, 2010; Accepted September 20, 2010)

Abstract: In the study, the characteristics of the etched Zinc oxide (ZnO) thin films surface, the etch rate of ZnO thin film in Cl₂/BCl₃/Ar plasma was investigated. The maximum ZnO etch rate of 53 nm/min was obtained for Cl₂/BCl₃/Ar=3:16:4 sccm gas mixture. According to the x-ray diffraction (XRD) and atomic force microscopy (AFM), the etched ZnO thin film was investigated to the chemical reaction of the ZnO surface in Cl₂/BCl₃/Ar plasma. The field emission auger electron spectroscopy (FE-AES) analysis showed an elemental analysis from the etched surfaces. According to the etching time, the ZnO thin film of etched was obtained to The AES depth-profile analysis. We used to atomic force microscopy to determine the roughness of the surface. So, the root mean square of ZnO thin film was 17.02 in Cl₂/BCl₃/Ar plasma. Based on these data, the ion-assisted chemical reaction was proposed as the main etch mechanism for the plasmas.

Keywords: Zinc oxide, Atomic emission spectroscopy, Atomic force microscopy, X-ray diffraction

1. 서론

최근에 ZnO 박막은 상온에서 광학적 밴드 갭이 3.37 eV로 근자외선 영역의 광원으로 적당하고, cohesive 에너지의 경우 1.89 eV를 가지고 있으며, 결합형성에너지가 높아서 양질의 광소자에 응용이 가능하다. 우수한 특성을 지닌 ZnO 박막을 광소자에 적용시키기 위해 저비용으로 고품질 대구경화를 구현하기 위해서 많은 분야에서 연구가 되어 지고 있지만, 고집적, 초고밀도를 원하는 소자 디바이스를 구현하기 위해서 단위공정에서의 문제점들과 이를 해결하기 위

한 방안이 관하여 제대로 제시 되어있지 않은 상태이다 [1-6].

지금까지 플루오린 (fluorine)과 클로린 (chlorine)기반의 플라즈마를 이용한 ZnO 박막의 식각 특성에 관한 연구는 근소하게 연구되어 왔다. 현재까지 연구된 것을 보면 Cl₂/Ar, BCl₃/Ar, CH₄/H₂, C₂H₆/H₂, IBr/Ar, BI₃/Ar 그리고 CH₄/H₂/Ar 플라즈마를 이용하여 식각 메커니즘을 문헌에 제시하였다. 그러나 이것으로부터 공정 파라미터나 화학적 반응 사이의 관계 또는 식각 메커니즘을 설명하기에는 미흡하다고 판단이 된다. 또한, 현재 Ar 입자에 의한 물리적 식각의 증가, 또는 Cl₂ 입자와 Ar 입자의 상호작용에 의한 Cl₂ 해리의 새로운 채널 형성 등으로 더 향상된 식각 속도를 얻

a. Corresponding Author; cikum@cau.ac.kr

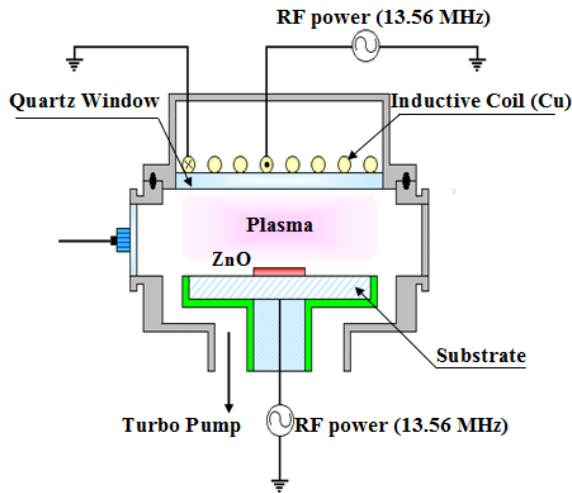


Fig. 1. Schematic diagram of ICP system.

을 수 있다고 보고되었다. 그러나 이를 통해서 식각 메커니즘을 설명이 된다는 것은 플라즈마 안에서 어떠한 반응에 의해서 식각이 진행되어지는 지를 말하기에는 매우 미흡한 상태이다.

따라서 본 연구에서는 Cl_2 가스를 BCl_3/Ar 가스 플라즈마에 첨가하여, 유도결합 플라즈마 (inductively coupled plasma) 시스템을 이용하여 ZnO 박막을 식각하였다 [7]. 식각특성은 Cl_2 가스를 BCl_3/Ar 플라즈마에 첨가하면서 그에 따른 식각속도를 측정하였다. 또한, 식각 전/후의 표면에 손상은 XRD (X-ray diffractometry) 분석을 실시하였고, AFM (atomic force microscopy) 분석을 통해 BCl_3/Ar 와 Cl_2 가스의 혼합비에 따른 식각된 표면의 거칠기 rms (root mean square) 값을 비교 관찰하였다. 또한, 식각 전/후의 표면에서 반응은 AES (atomic emission spectroscopy)를 통해 분석하였으며, 식각된 ZnO 시료에서의 Zn 양의 감소나 비휘발성 식각 잔류물에 의한 영향을 검증하기 위해 SIMS (secondary ion mass spectrometry) 분석을 수행하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 기판은 $0.85 \sim 1.15 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항을 갖는 p형 5인치 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. ZnO 박막은 Atomic Layer Deposition (ALD: Ever-tek, Puls-100, 한국) 장비를 이용하여 박막을 증착하였다. 이 때 박막의 두께는 약 200 nm 이었다.

이와 같이 준비한 ZnO 박막의 플라즈마 식각은 그림 1에서 보는 바와 같이 유도 결합 플라즈마에서 $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar}$ 가스를 이용하여 식각을 진행하였다. 이 유도결합 플라즈마 시스템은 석영창 위에 나선형의 평판 구리 코일에 13.56 MHz의 RF 전력이 인가되며, 바이어스 전압을 조절하기 위하여 별도의 13.56 MHz RF 전력을 하부 전극에 인가한다. 이 시스템에서 진행한 공정변수로는 RF 전력을 700 W, 바이어스 전압은 -150 V , 공정 압력은 15 mTorr, 기판온도는 30°C 로 고정시켰다. 또한, ZnO 박막의 최고 식각속도를 구현하기 위해 Cl_2 가스를 첨가한 BCl_3/Ar 가스 혼합비에서 진행 하였다. 식각속도는 미국 KLA Tencor사의 Alpha-step 500을 사용하여 측정하였으며, 식각된 표면에 물리적 손상 또는 화학적 손상을 확인하기 위해 결정상 변화를 독일 Rigaku사의 RU-200BH로 XRD 분석을 수행하였고, 또한 식각된 표면의 상태 변화를 확인하기 위해 미국 PSIA사의 XE-100로 AFM으로 표면을 확인하였다. 그리고 식각 메커니즘을 규명하기 위해서 ZnO 박막을 BCl_3/Ar 와 $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar}$ 플라즈마에서 식각 전후 시료들의 표면 조성과 화학적 결합 상태를 영국 Thermo VG Scientific사의 Sigma Probe로 AES 분석을 실시하였으며, 또한 식각된 ZnO 박막 표면에서의 비휘발성 식각 잔류물을 확인하기 위해 프랑스 Cameca 사의 IMS-4F SIMS를 이용하여 질량 분석을 수행하였다. 이때 SIMS의 광원으로는 5.5 kV, 200 μm 와 70 nA의 O_2^+ 이온이 사용되었다. 모든 분석에 사용된 샘플들은 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 면적의 크기로 실험을 진행하였으며, 그 크기에서 모두 추출하고, 측정하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

ZnO 박막의 표면 반응 정도를 확인하기 위하여, 우선 최고의 식각속도를 BCl_3/Ar 에 Cl_2 를 첨가하면서 식각속도를 측정하였다. 측정 결과 $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar} = 3:16:4 \text{ sccm}$ 에서 가장 최고의 식각속도 53 nm/min을 확인 할 수가 있었다. 그래서 우리는 ZnO 박막을 (a) 식각 전, (b) BCl_3/Ar 플라즈마, (c) $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar}$ 플라즈마로 식각 실험을 진행하고, 그 시료들에서 XRD를 통해 결정상의 세기를 측정 확인 할 수 있었다. 그 실험의 결과는 그림 2에 나타내고 있다.

그림 2에서는 $2\theta = 20^\circ \sim 60^\circ$ 까지 측정된 결과이다.

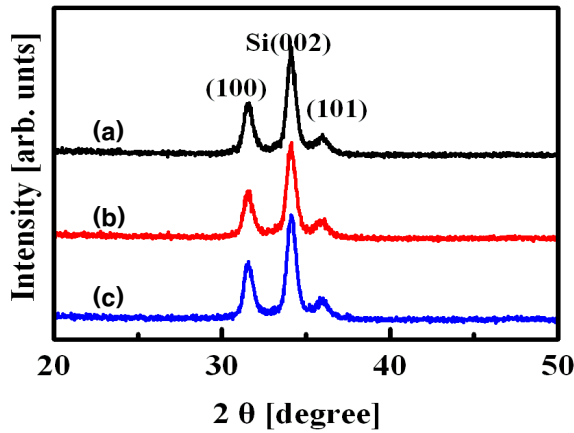


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the etched ZnO thin film; (a) As-deposited, (b) BCl₃/Ar=16:4 sccm and (c) Cl₂/BCl₃/Ar=3:16:4 sccm.

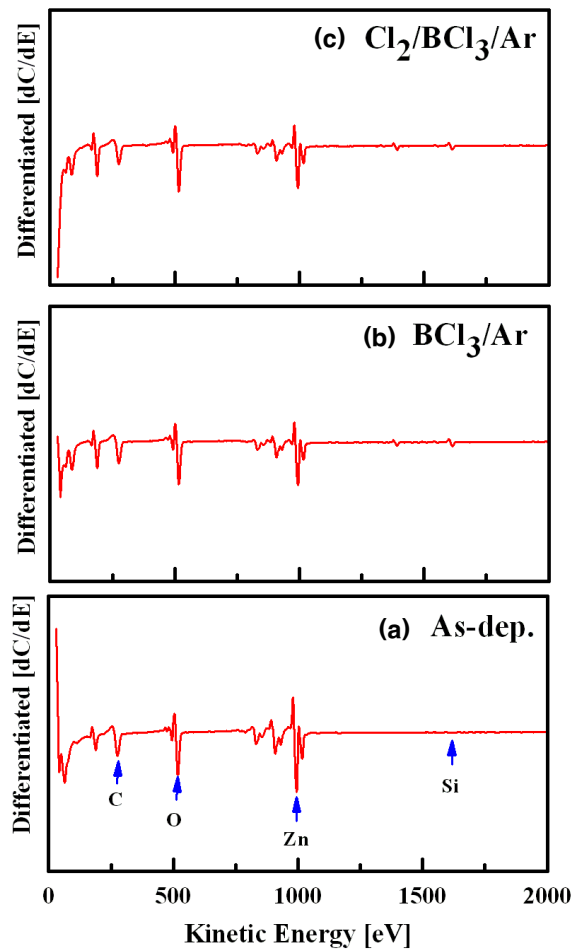


Fig. 3. FE-AES surface scan of etched ZnO thin film as a function of etch chemistry; (a) As-deposited, (b) BCl₃/Ar=16:4 sccm and (c) Cl₂/BCl₃/Ar=3:16:4 sccm.

식각 전의 시료인 그림 2(a)의 XRD 패턴으로부터 ZnO 박막이 다결정 상태임을 나타내고 있으며, ZnO (100)와 (101) 결정상이 명확하게 보이고 있다. 그림 2(b)의 BCl₃/Ar 플라즈마와 그림 2(c)의 Cl₂/BCl₃/Ar 플라즈마에 노출된 상태를 보면, 결정상의 세기가 감소되었다는 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 전체적으로 확인한 결과 결정상들의 변화가 거의 없어 그림 2의 XRD 분석으로는 대전된 이온에 의한 표면 손상을 관찰 할 수 없었다.

그림 3은 AFM 이용하여 측정한 ZnO 박막의 (a) 식각 전과 (b) BCl₃/Ar 플라즈마, (c) Cl₂/BCl₃/Ar 플라즈마의 식각 후 ZnO 박막 표면의 3차원 이미지가 다. 표면의 거칠기인 rms 값을 비교하여 보면, 식각 전 시료의 rms 값은 46.34 이었다. BCl₃/Ar 플라즈마로 식각 하였을 때 rms 값은 13.43 이었고, Cl₂/BCl₃/Ar 플라즈마로 식각 하였을 때, rms 값은 17.02 이었다. 이와 같은 결과는, ZnO 박막의 구성 물질이 화학적 반응과 스퍼터링 수율의 차이에 기인하거나, Cl 라디칼에 의해 반응한 비휘발성 식각 부산물이 ZnO 박막의 표면에 존재하여 표면의 거칠기인 rms 값이 감소되었다고 생각 할 수 있다. 따라서 거친 표면은 누설전류를 증가시키거나 정전용량을 변화시킬 수 있다 [8-11].

그림 4는 (a) 식각 전 상태인 ZnO 박막과 (b) BCl₃/Ar 플라즈마, (c) Cl₂/BCl₃/Ar 플라즈마에서 식각된 ZnO 박막 표면에서의 화학적 결합상태를 조사하고, Cl₂ 가스의 첨가 효과를 관찰하기 위해 AES 분석을 실시하였다. 이때의 공정 조건은 RF 전력과 바이어스 전압은 각각 700 W, -150 V 이었으며, 공정 압력은 15 mTorr 이었다. 또한 Cl₂ 첨가에 따른 조건은 Cl₂/BCl₃/Ar=3:16:4 sccm에서 최고 식각 속도를 보였다. 그림 4에서 보는 바와 같이 식각 전에서 Zn과 O peak의 세기가 감소하는 현상을 확인 할 수 있다. 이는 Cl₂와 BCl₃ 가스의 첨가에 따라 Zn-Cl의 결합에 의해서 식각되어, ZnO 박막의 두께가 감소되어지는 현상을 확인 할 수 있는 근거가 된다. 또한, 이를 뒷받침하기 위해서 Cl peak과 Si peak의 증가되는 것을 보고 확인 할 수 있다. 식각 전에는 거의 눈으로 확인 할 수 없는 peak이지만, Cl₂ 가스를 첨가함에 따라 식별이 가능하게 되었다. 결과적으로, ZnO 박막의 표면상에서는 Cl 라디칼 밀도는 증가하고, 여기된 원자가 Cl와 충돌하여 Cl 라디칼로 해리 되어 지는데 도움을 주기 때문에, Cl의 부피 밀도가 증가한

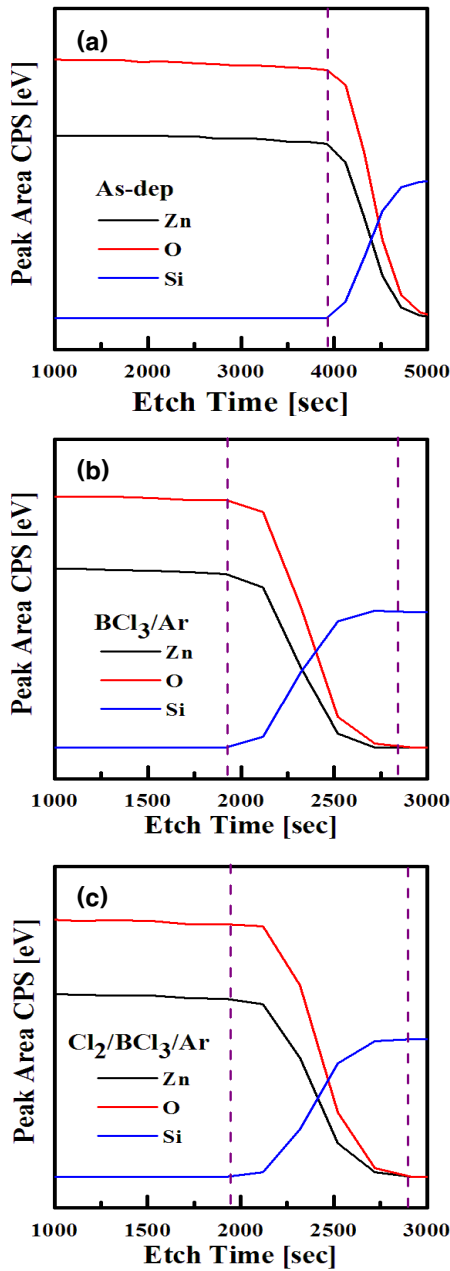


Fig. 4. FE-AES Depth profile of etched ZnO thin film as a function of etch chemistry; (a) As-deposited, (b) BCl₃/Ar=16:4 sccm and (c) Cl₂/BCl₃/Ar=3:16:4 sccm.

것으로 판단되며, 이러한 Cl 라디칼의 증가로 식각 속도가 증가된 것으로 사료된다.

그림 5는 ZnO 박막을 AES를 이용하여 Depth profile를 분석한 결과이다. (a) 식각 전 상태의 ZnO 박막과 (b) BCl₃/Ar 플라즈마, (c) Cl₂/BCl₃/Ar 플라즈마에서 진행 후 추출한 결과이다. 보는 바와 같이 확

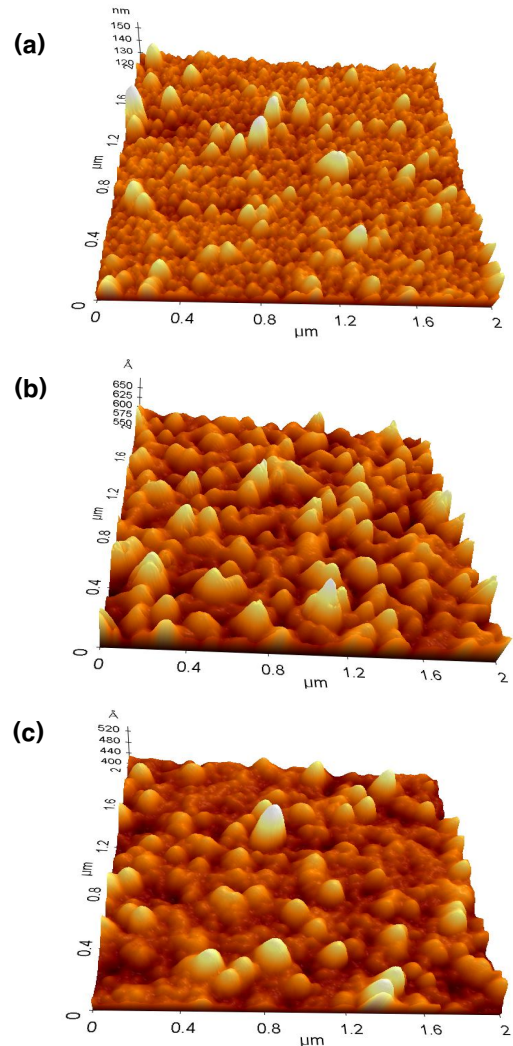


Fig. 5. 3D Atomic force microscopy images of the etched ZnO thin film; (a) As-deposited, (b) BCl₃/Ar=16:4 sccm and (c) Cl₂/BCl₃/Ar=3:16:4 sccm.

인 할 수 있는 결과는 식각 시간이 빠르게 감소하였다는 사실을 알 수 있다. 이는 표면에 화학적 반응에 의해서 식각이 이루어지다보니 식각되어 없어진 박막의 두께로써 기인 할 수 있다. 이러한 현상은 그림 3을 뒷받침하는 결과로 알 수 있다. 또한, ZnO 박막 표면에 Zn, O 라디칼들이 반응하여 식각되어 진다는 사실을 그림 3의 거칠기로써 확인이 가능하다는 사실을 알 수 있다.

그림 6은 SIMS를 이용하여 얻은 결과이다. Cl₂/BCl₃/Ar 가스 플라즈마로 식각 한 ZnO 박막 표면에서 추출한 질량 분석 결과를 나타내고 있다. 그림

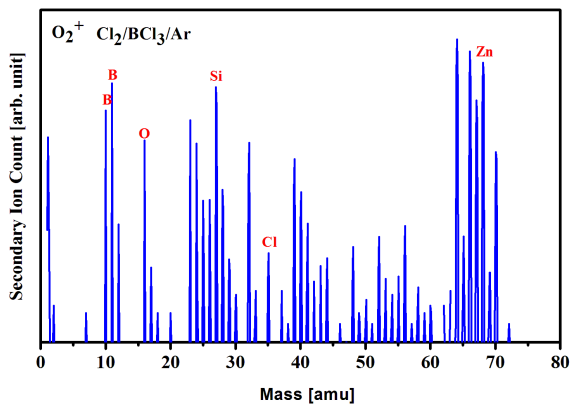


Fig. 6. Mass analysis of the ZnO surface etched with $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar}$ plasma by SIMS.

6을 살펴보면 ZnO 박막을 구성하는 Zn, O에서 플라즈마를 발생 시키고 난 후에 확인하면 식각에 필요한 식각가스인 Cl와 BCl에 의해서 반응이 일어났다는 사실을 알 수 있었으며, ZnCl_x 와 B_xO_y 는 상대적으로 휘발성이 강하다는 것이다. 이러한 결과는 각각의 성분에 대한 녹는점을 비교함으로써 분명 해진다 ($\text{ZnCl}_2=275^\circ\text{C}$, $\text{B}_2\text{O}_3=450^\circ\text{C}$). ZnO 박막의 식각에서 서로 다른 휘발성은 그림 6의 결과, 즉 식각된 표면의 SIMS 분석의 결과를 통해 확립될 수 있다. 여기서 분석에 사용된 샘플은 그 식각속도가 최대였을 때, 즉 $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar}=3:16:4$ sccm 가스 혼합비에서 식각된 것을 사용하였다. 그림 6에서 ZnCl과 ZnCl₂와 연관된 peak가 최대치를 보였고, 반면 B_xO_y 의 신호들은 존재하지 않았다. 매개변수의 값은 열적 탈착의 존재가 Cl 기반 플라즈마에서의 식각속도에 기여하나 최대 식각속도의 값에는 영향을 미치지 않는다는 것을 증명한다. 결과적으로 화학적(Cl, B 원자), 물리적(Ar^+ 이온)에서의 선속에 있어서 선형적 변화를 가지는 시스템에서 $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar}$ 가스 혼합비에 따른 식각속도의 최대치의 예측에 대한 가능성을 보여준다.

4. 결론

본 논문에서는 ZnO 박막의 식각 전후의 ZnO 박막 표면의 변화를 연구하기 위하여, ZnO 박막을 ICP 식각 장비를 사용하여 BCl_3/Ar 플라즈마와 $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar}$ 플라즈마로 식각하였다. 이 때 XRD와 AES를 통해서 확인 할 수 있던 결과로써 화학적 결합이 이루어진다고 판단 할 수 있었다. 또한, $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar}$ 플라즈마로

식각된 시료들에서 SIMS 분석 결과를 통해서 Zn-Cl과 O-B 결합을 관찰 할 수 있었다. 그리고 AFM 분석 결과에서 $\text{Cl}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar}$ 플라즈마를 이용하여 식각하였을 때, 표면의 거칠기인 rms 값이 BCl_3/Ar 플라즈마로 식각된 시료의 값보다 증가하였다. 이는 ZnO 박막을 구성하는 물질들에 화학적 반응 의한 스퍼터링 수율이 다르게 기인하였고, Cl 라디칼과 반응한 식각 부산물의 비휘발성 때문에 기인되어진다고 판단된다.

위의 결과로부터 ZnO 박막의 식각에 있어서 Cl 이온의 효과가 가장 큰 영향을 미치며, Zn-O의 결합을 깨는 Ar과 Zn-Cl로 결합하는 Cl의 형태가 스퍼터링의 수율을 더욱 증대 시킨다고 판단된다. Ar 가스 함유량이 증가할수록 Cl 원자 또는 양이온과 같은 활성종의 체적 밀도와 선속이 선형적으로 변화 된다는 것을 검증하였다. 물리적인 스퍼터링과 이온 충돌에 의해 활성화되는 화학적 식각의 결합을 통한 ion-assisted 식각으로 단순화하여 설명할 수 있는 표면 반응의 역학적 분석은 본 실험 결과를 통해 설명할 수 있었다.

REFERENCES

- [1] D. C. Reynold, D. C. Look, B. Jogai, and H. Morko, *Solid State Commun.* **101**, 643 (1997).
- [2] S. Bethke, H. Pan, and B. W. Wessels, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 138 (1998).
- [3] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, J. V. Nostrand, R. Ones, and J. Jenny, *Solid State Commun.* **106**, 701 (1998).
- [4] K. K. Kim, J. H. Song, H. J. Jung, W. K. Choi, S. J. Park, and J. H. Song, *J. Appl. Phys.* **87**, 3573 (2000).
- [5] R. Groenen, M. Creatore, and M. C. M. van de Sanden, *Appl. Surf. Sci.* **241**, 321 (2005).
- [6] K. C. Lee and C. Lee, *Trans. KIEE* **3**, 241 (2003).
- [7] J. C. Woo and C. I. Kim, *Trans. Electr. Electron. Mater.* **11**, 116 (2010).
- [8] R. M. Todi, K. B. Sundaram, A. P. Warren, and K. Scammon, *Solid-State Electron.* **50**, 1189 (2006).
- [9] D. P. Kim, J. W. Yeo, and C. I. Kim, *Thin Solid Films* **459**, 76 (2004).
- [10] S. M. Gu, D. P. Kim, K. T. Kim, and C. I. Kim, *Thin Solid Films* **475**, 313 (2005).
- [11] B. J. Lee, H. S. Chung, and K. S. Lee, *Trans. KIEE* **51**, 111 (2002).