

유도결합플라즈마를 이용한 $O_2/BCl_3/Ar$ 가스에 따른 Indium Tin Oxide 박막의 식각 특성 연구

위재형², 우종창¹, 김창일^{1,2,a}

¹ 중앙대학교 전자전기공학부

² 중앙대학교 재생에너지학과

The Etching Properties of Indium Tin Oxide Thin Films in $O_2/BCl_3/Ar$ Gas Mixture Using Inductively Coupled Plasma

Jae-Hyung Wi², Jong-Chang Woo¹, and Chang-Il Kim^{1,2,a}

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

² Department of Renewable Energy, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

(Received July 14, 2010; Revised September 13, 2010; Accepted September 20, 2010)

Abstract: The etching characteristics of indium tin oxide (ITO) thin films in an $O_2/BCl_3/Ar$ plasma were investigated. The etch rate of ITO thin films increased with increasing O_2 content from 0 to 2 sccm in BCl_3/Ar plasma, whereas that of ITO decreased with increasing O_2 content from 2 sccm to 6 sccm in BCl_3/Ar plasma. The maximum etch rate of 65.9 nm/m in for the ITO thin films was obtained at 2 sccm O_2 addition. The etch conditions were the RF power of 500 W, the bias power of 200 W, the process pressure of 15 mTorr, and the substrate temperature of 40°C. The analysis of x-ray photo electron spectroscopy (XPS) was carried out to investigate the chemical reactions between the surfaces of ITO thin films and etch species.

Keywords: ITO, Inductively coupled plasma, $O_2/BCl_3/Ar$, Etching

1. 서 론

Indium tin oxide (ITO)는 In_2O_3 의 결정 구조에서 In 자리에 Sn을 치환하여 제조한 재료로서 SnO_2 의 첨가량은 5~10 wt%로 알려져 있다. ITO는 가시광선 영역에서는 투광 특성이, 적외선 영역에서는 반사 특성이 우수하며 비교적 낮은 전기저항을 갖는 상온에서 안정한 산화물이다 [1]. 뿐만 아니라 지금까지 개발된 재료 중에 ITO는 가장 투명하면서 전도성이 우수하고 생산성도 좋기 때문에 이것을 투명전극의 재료로 사용되어지고 있다. 투명전극 재료는 평판디

스플레이 및 태양전지 등의 소자에서 전극으로서 사용되고 있는 물질로 알려져 있다. 투명전극은 비저항이 $1 \times 10^{-3} \Omega/cm$ 이하, 면 저항이 $10^3 \Omega/sq$ 이하로, 전기전도성이 우수하고 380에서 780 nm의 가시광선 영역에서 투과율이 80% 이상이라는 두 가지 성질을 가지는 박막이어야 한다.

투명전극 박막이 소자에 응용될 때, 그 중에 patterning의 용이성 여부는 생산성과 직결되기 때문에 식각 특성은 중요한 요소 중에 하나다 [2]. 마이크로론 단위 이하의 선폭과 이방성 식각의 요구가 엄격하지 않은 소자의 패터닝에는 습식식각이 이용되어지고 있지만, HI, HCl solution 등을 사용한 습식식각에는 좋지 않은 profile, 낮은 resolution, 느린 식각 속

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

도, 식각 후 잔사가 남는 등의 단점이 있다 [3]. 투명 전극 재료로 사용 되려면 식각이 빠르고 에칭 후 잔사가 남지 않는 물질이어야 한다. 따라서 현재 ITO는 주로 이러한 단점을 보완하기 위해서 플라즈마를 이용한 건식 식각이 사용되어 지고 있다. 최근 Cl 과 F 가스 조합을 사용하여 ITO 박막의 식각 특성 연구가 많이 보고되고 있다. CF_3Cl , CF_2Cl_2 혹은 CF_4 와 같은 플라즈마를 이용한 건식 식각은 폴리머 형성이 이루어지는 단점이 있어 왔고 [4,5], HCl이나 Cl_2 플라즈마를 이용한 건식 식각은 매우 낮은 식각 속도를 보여 왔다 [6,7]. 그러므로 ITO 식각 특성을 향상시키기 위해 많은 연구가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 BCl_3/Ar 플라즈마에 O_2 를 첨가시켜 식각속도를 향상시키고 식각 부산물을 효율적으로 처리하는데 목표를 가지고 실험을 진행하였다.

본 연구에서는 $O_2/BCl_3/Ar$ 가스에 따른 ITO 박막의 식각 특성을 유도결합 플라즈마 (ICP: inductively coupled plasma system)를 이용하여 진행 하였다. 이때, RF 전력, 바이어스 전력 그리고 공정압력의 변화에 따른 식각 특성을 알아보았다. ITO 박막표면에서의 화학적 반응들은 x-ray photoelectron spectroscopy (XPS)에 의해서 알아보았다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 마그네트론 스퍼터링 시스템을 사용하여 $200^\circ C$ 에서 비 알칼리성 유리 위에 증착한 ITO를 사용하였다. 이와 같이 준비된 ITO 박막의 식각 특성을 알기 위해 그림 1에 나타난 평형 ICP 시스템을 사용하여 식각 실험을 수행하였다. 본 식각 장치는 석영창 위에 나선형의 평판 구리 코일에 13.56 MHz의 RF 전력을 인가했으며, 바이어스 전력을 조절하기 위해서 13.56 MHz RF 전력을 하부 전극에 인가하였다. 챔버 내부의 압력은 mechanical pump와 turbo-molecular pump를 이용하여 10^{-6} Torr까지 유지하였고, throttle valve를 이용하여 공정압력을 조절하였다.

ITO 박막은 $O_2/BCl_3/Ar$ 플라즈마에서 식각 실험이 진행 되었고, O_2 가스 혼합비는 식각 특성을 찾기 위해 변화시켰다. 이때 공정변수로는 RF 전력을 500 W, 바이어스 전력은 200 W, 반응로 압력은 15 mTorr, 기판온도는 $40^\circ C$ 로 고정시켰다. 식각속도는 surface profiler (KLA Tencor, Alpha-step 500)를 사

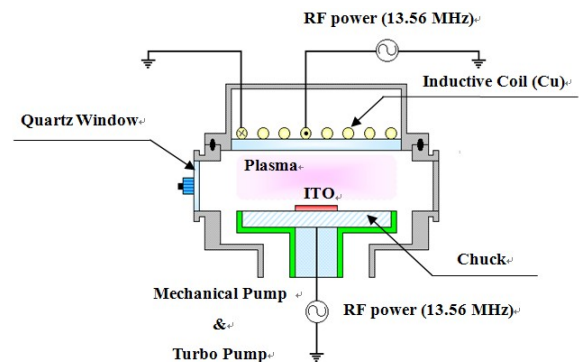


Fig. 1. Schematic diagram of ICP system.

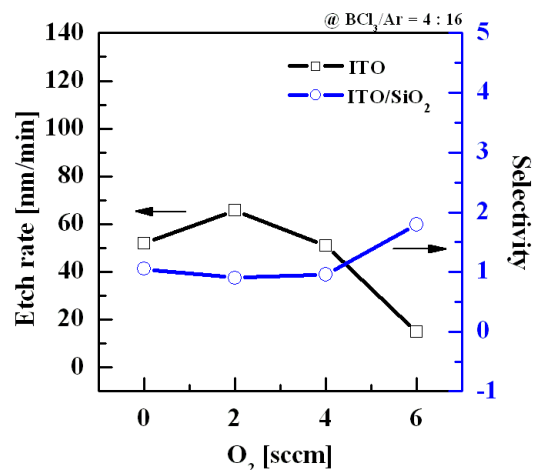


Fig. 2. The etch rate of the ITO thin films and the selectivity of ITO to SiO_2 for an etching time of 1 min as a function of the $O_2/BCl_3/Ar$ gas mixing ratio. The BCl_3/Ar gas flow was fixed at 4:16, the RF power was maintained at 500 W, the self-bias power was 200 W, the process pressure was 15 mTorr and the substrate temperature was $40^\circ C$.

용하여 측정하였으며, 식각 전후의 ITO 박막의 표면 반응을 Thermo VG 사의 ESCA LAB 250 XPS 장비를 이용하여 분석하였다. 이 때 XPS 장비는 250 watts의 Mg Ka(1486 eV)를 사용하였다.

3. 결과 및 토론

그림 2는 $O_2/BCl_3/Ar$ 가스 혼합비에 따른 ITO 박막의 식각 속도와 SiO_2 대한 ITO 박막의 선택비들을

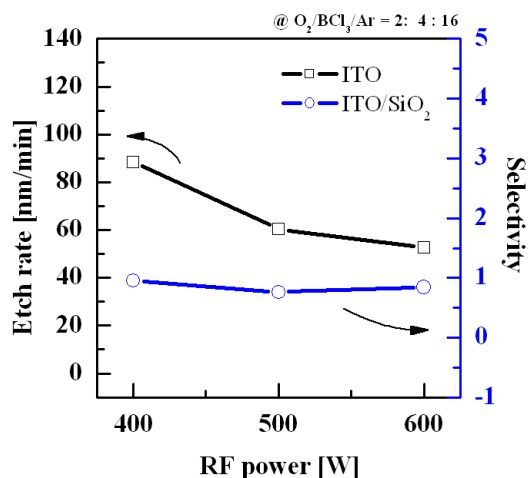


Fig. 3. The etch rate of the ITO thin films and the selectivity of ITO to SiO₂ for an etching time of 1 min as a function of the RF power. The O₂/BCl₃/Ar gas flow was fixed at 2:4:16. The self-bias power was 200 W, the process pressure was 15 mTorr and the substrate temperature was 40°C.

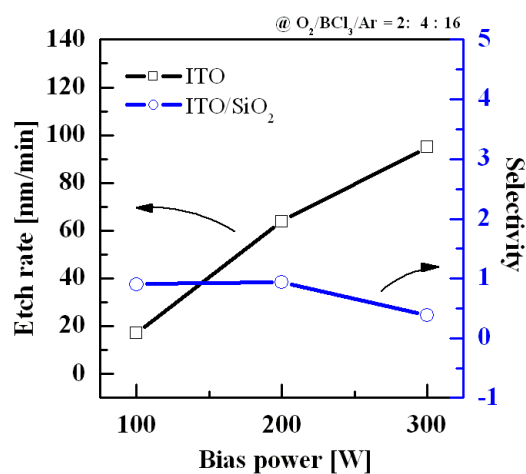


Fig. 4. The etch rate of the ITO thin films and the selectivity of ITO to SiO₂ for an etching time of 1 min as a function of the self-bias power. The O₂/BCl₃/Ar gas flow was fixed at 2:4:16. The RF power was 500 W, the process pressure was 15 mTorr and the substrate temperature was 40°C.

나타낸 것이다. 여기서 ITO 박막의 활성 중 농도에 따른 식각 속도와 ITO 박막과 SiO₂와의 선택비를 보면, 우리는 BCl₃/Ar 플라즈마에 O₂ 가스를 0 sccm ~ 6 sccm까지 첨가시켰다. ITO의 최대 식각 속도는 BCl₃ (20%)/Ar (80%)가스비에 O₂를 2 sccm 첨가하였을 때 65.9 nm/min이었다. 그리고 ITO 박막과 SiO₂의 선택비는 0.9 이었다. 하지만, 선택비의 최대는 O₂가스를 6 sccm 첨가 시켰을 때 1.8로 가장 높았다. 이러한 결과를 볼 때, ITO 박막은 BCl₃의 화학적인 메커니즘에 의해서 식각 속도가 증가하는 것을 보이며, Ar⁺의 물리적인 스퍼터링 효과가 가미되어 더욱 식각 속도를 높게 한다고 판단된다. ITO 박막이 물리적인 스퍼터링 효과보다 화학적인 메커니즘에 의해 식각 속도가 높다고 판단 할 수 있다. 화학적 식각 반응을 이루는 활성종 BCl₃와 O₂의 조합은 BClO_x와 In(ClO₄)₃같은 휘발성 부산물을 발생시킴으로써 ITO 박막의 식각속도를 향상시킨다. 반면에 B₂O₃와 InCl₃같은 비휘발성 부산물의 생성은 ITO 박막의 식각속도를 감소시킨다. 물리적 식각을 하게 되는 Ar은 플라즈마에서 이온화되어, 직류 바이어스에 의해 ITO 표면으로 가속화를 이루게 된다. 이것은 ITO 박막과 화학적 식각 반응 가스 사이에서 에너지를 제공하기 때문에 Ar 가스 효과는 더욱 식각속도를 향상시킨다. 그러나 O₂ 농도가 증가할 때, Ar⁺ 이온의 수가 줄어

들어 비휘발성 부산물을 쉽게 휘발시키지 못하며, O₂ 가스 첨가로 인해 Cl과 O의 결합과 함께 Cl 방출 세기가 줄어든다. 따라서 낮은 물리적 충돌 효과와 화학적 반응 때문에 ITO 박막의 식각 속도가 줄어든 것으로 사료된다.

그림 3은 RF 전력에 따른 ITO 박막의 식각속도와 SiO₂에 대한 선택비를 나타낸 것이다. 이 때 RF 전력은 400 W에서 600 W로 변화시키면서, 가스 혼합비는 O₂(2 sccm)/BCl₃(4 sccm)/Ar(16 sccm), 바이어스 전력은 200 W, 공정압력은 15 mTorr, 기판온도는 40°C로 고정하였다. 이 때 ITO 박막의 식각속도는 88.5 nm/min에서 56.1 nm/min로 줄어들고 ITO 박막과 SiO₂의 선택비는 400 W 전력에서 0.95로 가장 높았다. 이것은 RF 전력이 증가할수록 라디칼과 이온의 밀도가 증가하였기 때문에 물리적인 식각뿐만 아니라 활발한 화학적 반응으로 인한 것이다. 그러나 식각속도가 감소하는 경향을 보이는 것은 RF 전력이 증가하면 플라즈마 내의 활성 종들이 많이 생성되어 시료 표면에서의 반응과 식각 부산물을 많이 형성하지만, RF 전력이 증가하면 하부 전극에 걸리는 쉬스 (sheath) 전압이 감소하게 되어 과도한 라디칼 생성으로 물리적인 에너지의 감소로 인해 표면의 식각 반응 부산물을 유리시키지 못해 식각 속도가 감소되는 것으로 사료 된다 [11].

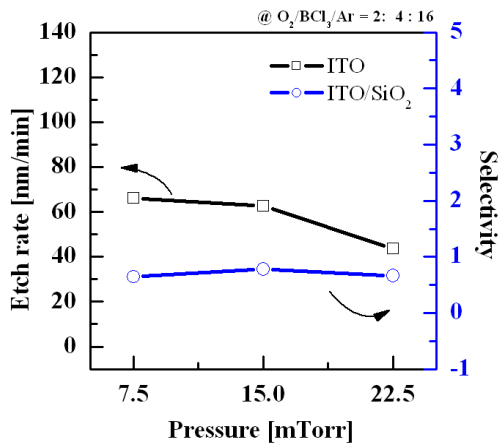


Fig. 5. The etch rate of the ITO thin films and the selectivity of ITO to SiO₂ for an etching time of 1 min as a function of the process pressure. The O₂/BCl₃/Ar gas flow was fixed at 2:4:16. The RF power was 500 W, the self-bias power was 200 W and the substrate temperature was 40 °C.

그림 4는 바이어스 전력에 따른 ITO의 박막의 식각속도와 SiO₂와의 식각 선택비를 보여준다. 바이어스 전력을 100 W에서 300 W로 변화 시켰다. RF 전력은 500 W, 가스혼합비는 O₂(2 sccm)/BCl₃(4 sccm)/Ar(16 sccm), 공정압력은 15 mTorr, 기판온도는 40 °C 이었다. 그림 4에서 나타난 것처럼 바이어스 전력을 증가시킬 때 ITO 박막의 식각 속도는 급격히 증가하는데, 식각속도는 300 W일 때 95 nm/min로 가장 높았다. 바이어스 전력이 증가 할 때, 이온들이 웨이퍼로 향한 에너지가 증가하게 되고, 물리적인 스퍼터링 효과를 더욱 크게 한다.

그림 5는 공정압력에 따른 ITO 박막의 식각 속도와 SiO₂와의 식각 선택비를 보여준다. 공정 압력은 7.5 mTorr에서 22.5 mTorr로 증가 시켰다. 이 때 RF 전력은 500 W, 가스혼합비는 O₂(2 sccm)/BCl₃(4 sccm)/Ar(16 sccm), 바이어스 전력은 200 W, 기판온도는 40 °C로 고정하였다. 공정압력이 증가 할수록 식각속도는 감소하는 것을 알 수가 있었다. 이는 공정압력이 증가하면 라디칼 밀도는 증가하게 되어 화학적 식각은 증가하지만, 평균자유행정이 감소한다. 이 평균자유행정이 감소하면, 스퍼터링 효과가 떨어지고 물리적 식각속도도 역시 감소하게 된다. 그러므로 평균 자유 행정이 짧아져 ITO 박막과 충분히 반응을 할 수가 없어지면서, 짧아진 평균 자유 행정에 의해 이온

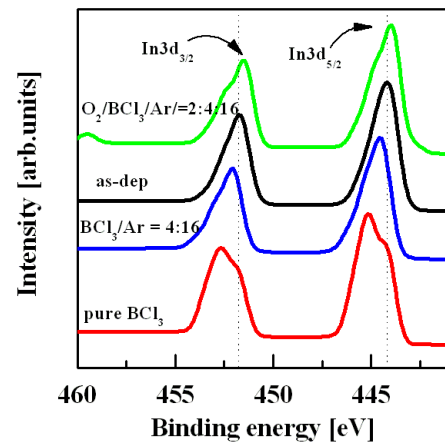


Fig. 6. In 3d XPS narrow scan spectra of surface treated ITO.

충돌 에너지와 흐름이 줄어들었기 때문에 높은 압력에서 식각속도가 줄어들었다고 사료된다.

ITO 박막 표면에서 라디칼과의 반응에 따른 식각 특성을 이해하기 위해서 O₂/BCl₃/Ar 플라즈마에 더욱 세밀한 화학적 반응을 살펴보고자 XPS를 수행하였다. 그림 6은 BCl₃/Ar 가스 조건과 O₂/BCl₃/Ar 가스 조건에서 식각 후 ITO 박막 표면의 In 3d narrow scan 결과이다. In 3d peak는 In 3d_{3/2}와 In 3d_{5/2}의 두 개의 peak로 나타난다. 그림 6에서 보듯 BCl₃/Ar 가스 조건과 BCl₃조건에서 In 3d peak는 결합에너지가 높은 곳으로 이동하였고, O₂를 첨가한 가스 조건에서의 peak는 결합에너지가 낮은 곳으로 이동하였다. 이를 보면, 몇몇 연구에서 O₂ 플라즈마의 영향으로 인한 낮은 결합에너지로의 이동은 다음 식, $W = h\nu - EK - EB$ 에 의한 일함수가 증가하기 때문이라고 보고하고 있다 [8]. 그림 6을 보면 BCl₃/Ar조건에서 BCl₃의 농도가 첨가될수록 In₂O₃와 In(OH)_x로 추정되는 성분의 peak에서 비휘발성 부산물인 InCl₃의 생성으로 인해 peak 선 모양이 변화되는 것을 볼 수 있다. 이는 낮은 휘발성으로 인해 표면에 그대로 잔사가 남는다. 이는 ITO 표면에 대한 전기적 성질을 저해하는 요인이 된다. peak 선 모양 변화를 통한 O₂가스의 영향을 보면, O₂가스 첨가 후 In-O의 결합이나 In-OH와의 결합이 이루어졌을 것이라 사료된다.

그림 7은 BCl₃/Ar 가스 조건과 O₂를 첨가하였을 때 ITO 표면의 Sn 3d_{5/2}의 성분 peak 위치를 보여준다. Sn 3d_{5/2} peak는 두 가지 다른 산화로 인해 두 가지 peak으로 나타낼 수 있다. 그림 7 (a)에서 486.16 eV에

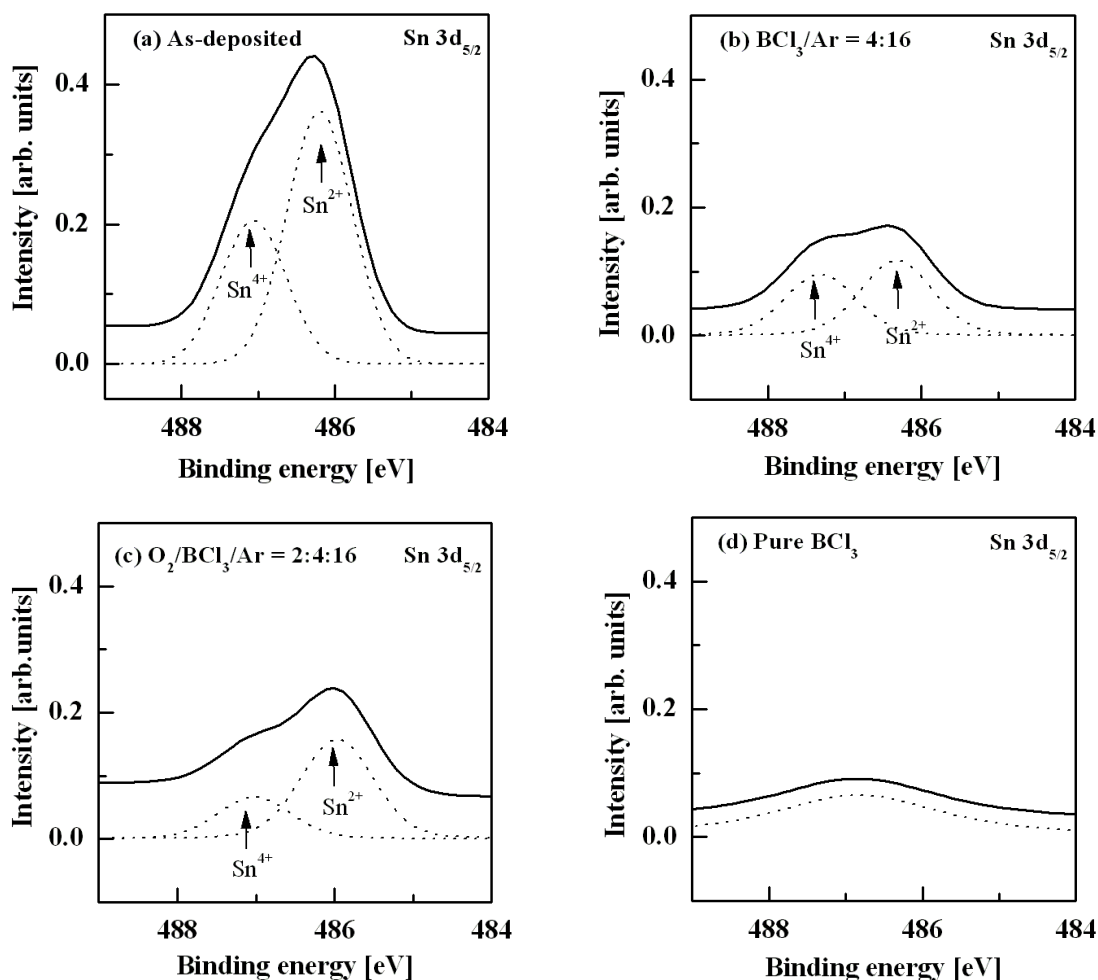


Fig. 7. $\text{Sn}3d_{5/2}$ peak XPS narrow scan spectra of surface treated ITO thin films for different treatment methods; (a) As-deposited, (b) $\text{BCl}_3/\text{Ar} = 4:16$, (c) $\text{O}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar} = 2:4:16$ and (d) Pure BCl_3 .

해당하는 Sn^{2+} peak와 487.06 eV에 해당하는 Sn^{4+} peak가 보인다. 그림 7 (b)에서 (d)를 보면 ITO가 다양한 플라즈마에 노출 되었을 때 Sn^{2+} , Sn^{4+} 의 intensity가 감소하는 것을 볼 수 있다. BCl_3/Ar 에 노출 시 Sn 성분은 SnCl_x 의 식각 부산물을 생성하는데 이 식각 부산물은 증기압이 높아 쉽게 휘발 하는 것을 알 수 있다. BCl_3/Ar 에 O_2 를 첨가 하였을 시 마찬가지로 두 개의 peak intensity는 감소하는 것을 볼 수 있다. 이때 Sn의 비율은 O_2 를 첨가하지 않았을 때보다 좀 더 높은 것을 볼 수 있다. Sn은 In_2O_3 에 변형되어 n-type 반도체로서 anode로 사용된다. 또한 전자 운반자의 상당한 source를 제공함으로써 전기적 성질에 영향을 미치게 된다 [9]. Sn 비율이 O_2 를 첨가하지 않았을 때 보다 더 높다는 것은 그 만큼 전기적 성질이 향상

된 것이라 사료된다 [9]. 순수 BCl_3 에서 식각된 ITO 표면의 Sn에서는 Sn^{4+} 와 결합한 Cl 부산물이 Sn^{2+} 와 결합한 Cl 부산물 보다 기압이 높아 모두 휘발되어 그림에서 관찰할 수가 없다. Sn 성분을 상당히 줄여 줌으로써 표면은 조금 개선될 수 있겠지만 전기적 특성은 떨어질 것으로 사료된다.

그림 8은 BCl_3/Ar 가스 조건과 O_2 를 첨가하였을 때 ITO 표면의 O 1s의 성분 peak 나타낸 것이다. O 1s peak는 네 가지 성분으로 조절된다. 성분 I는 면심 입방 In^{3+} 격자의 사면체의 안에서 O^{2-} 에 해당하는 In_2O_3 와 같은 산소와 관련 있다 [10]. 성분 II는 산소가 부족한 공간과 인접한 산소로 확인 된다 [11]. 성분 III은 $\text{In}(\text{OH})_3$ 또는 InOOH 와 같은 산화물 내지 산소와 결합한 산화물로 생각 할 수 있다. 성분 IV는

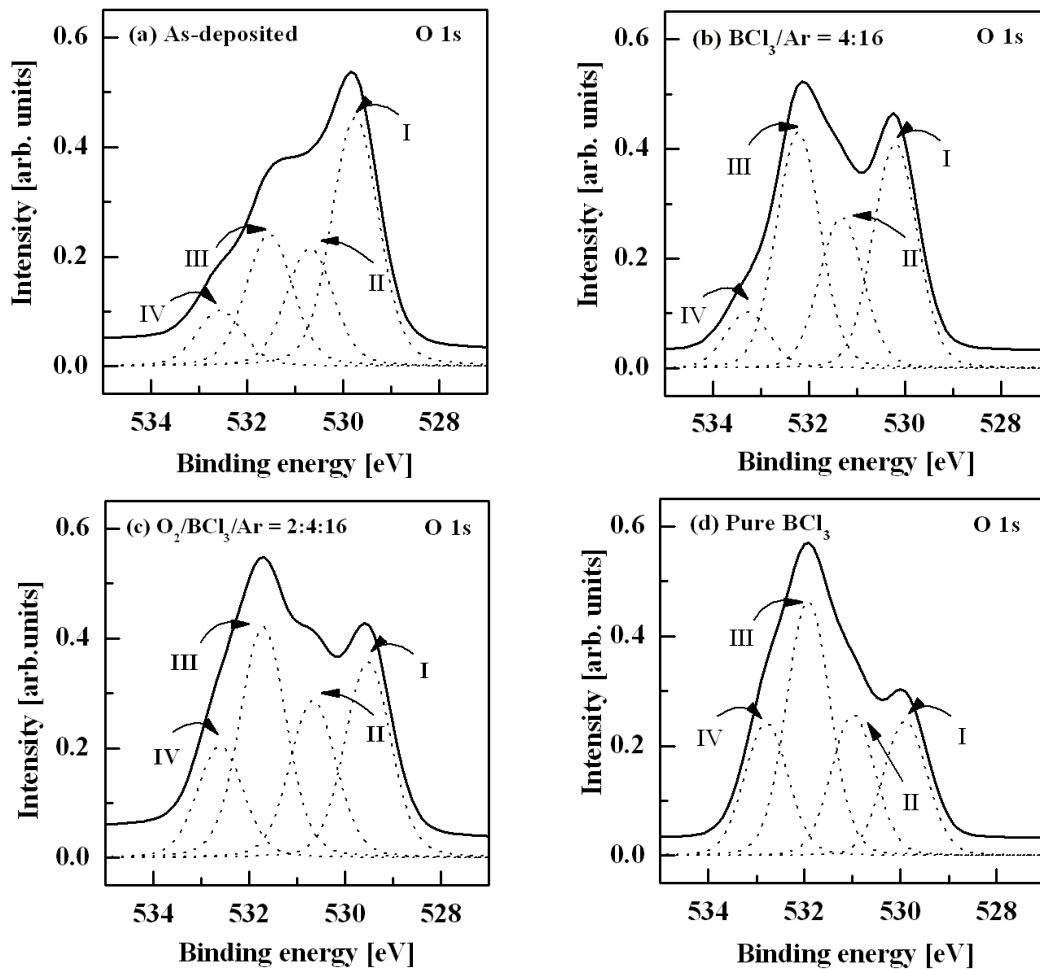


Fig. 8. O 1s peak XPS narrow scan spectra of surface treated ITO thin films for different treatment methods; (a) As-deposited, (b) $\text{BCl}_3/\text{Ar} = 4:16$, (c) $\text{O}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar} = 2:4:16$ and (d) Pure BCl_3 .

C-O 부산물로 여겨진다. 그림 8 (b)에서 BCl_3/Ar 플라즈마에 노출 된 후 ITO 표면의 성분 I는 Cl 라디칼에 의해 분해되어 휘발성의 $\text{In}(\text{ClO}_4)_3$ 생성시키면서 peak intensity가 줄어들었으나 InOOH 를 더욱 생성함으로써 성분 III을 크게 증가시켰을 것이라 사료된다. BCl_3/Ar 에 O_2 를 첨가 시 성분 II의 증가는 O_2 의 결핍이 채워지면서 결함이 줄어들 것이라 사료된다. 또한 표면에서 흡착된 수소와 탄소 원소는 O_2 첨가로 인해 플라즈마 상에서 산소 라디칼과 잘 반응하여 수증기와 CO_2 가스로 형성됨을 알 수 있었다 [8].

4. 결 론

본 논문에서는 유도결합 플라즈마를 사용하여 ITO

박막을 식각 하였다. BCl_3/Ar 플라즈마에 O_2 첨가하면서 실험을 진행 하였을 때, O_2 가 2 sccm에서 65.9 nm/min의 최대 식각속도를 보였으며, 그 때의 선택비는 0.9 이었다. O_2 가스를 2 sccm 초과로 주입했을 때에는 Ar 이온 밀도가 줄어 InCl_x 를 효과적으로 처리 할 수 없기 때문에 ITO 식각 속도를 지연시키는 것으로 보인다. 따라서 InCl_x 부산물의 제거가 ITO의 식각 속도를 결정하는 것으로 보인다. 또한 XPS를 통해 O_2 가 첨가 되었을 시 In 성분의 결함에너지가 낮은 곳으로의 이동은 ITO의 전기적 성질을 개선시킬 것으로 사료되고, Sn peak intensity가 급격히 낮아짐을 보고 BCl_3/Ar 플라즈마 및 O_2 를 첨가하였을 시에 식각은 ITO를 보다 선택적으로 식각하였음을 알 수 있다. 그러나 O_2 를 첨가하였을 시에 Sn 성분의

비율이 첨가하지 않았을 때보다 높았다는 것을 보고 ITO가 n-type 반도체로서 변형된 Sn이 전기적 성질을 개선시킬 것으로 사료된다.

REFERENCE

- [1] D. Y. Ku, I. H. Kim, I. Lee, K. S. Lee, T. S. Lee, J. H. Jeong, B. Cheong, Y. J. Baik, and W. M. Kim, *Thin Solid Films* **515**, 1364 (2006).
- [2] H. C. An, S. H. Na, H. W. Joo, and T. W. Kim, *Trans. Electr. Electron. Mater.* **10**, 28 (2009).
- [3] C. J. Huang, Y. K. Su, and S. L. Wu, *Mater. Chem. Phys.* **84**, 146 (2004).
- [4] M. Mohri, H. Kakinuma, M. Sakamoto, and H. Sawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, 1932 (1990).
- [5] A. Grigonis, R. Knizikevicius, Z. Rutkuniene, and D. Tribandis, *Vacuum* **70**, 319 (2003).
- [6] K. Odagawa, N. Yanagawa, and M. Sadamoto, *IEEJ. Trans. Mater.* **123**, 185 (2003).
- [7] R. J. Saia, R. F. Kwasnick, and C. Y. Wei, *J. Electrochem. Soc.* **138**, (1991) 493.
- [8] K. H. Lee, H. W. Jang, K. B. Kim, Y. H. Tak, and J. L. Lee, *J. Appl. Lett.* **95**, (2004) 586.
- [9] J. S. Kim, F. Cacialli, and R. Friend, *Thin Solid Films* **445**, 358 (2003).
- [10] W. R. Salaneck, N. Johansson, K. Z. Xing, F. Cacialli, R. H. Friend, G. Beamson, and D. T. Clark, *Synth. Met.* **92**, 207 (1998).
- [11] C. Donley, D. Dunphy, D. Paine, C. Carter, K. Nebesny, P. Lee, D. Alloway, and N. R. Armstrong, *Langmuir* **18**, 450 (2002).