

HBr/Ar/CHF₃ 혼합가스를 이용한 ZnO 박막의 유도결합 플라즈마 식각

김문근¹, 함용현¹, 권광호¹, 이현우^{2,a}

¹ 고려대학교 제어계측공학과

² 한서대학교 전자·컴퓨터·통신학부

Etching Characteristics of ZnO Thin Films Using Inductively Coupled Plasma of HBr/Ar/CHF₃ Gas Mixtures

Moonkeun Kim¹, Young-Hyun Ham¹, Kwang-Ho Kwon¹,
and Hyun Woo Lee^{2,a}

¹ Department of Control and Instrumentation Engineering, Korea University, Sejong 339-700, Korea

² Division of Electronic, Computer, and Communication Engineering, Hanseo University, Seosan 356-706, Korea

(Received September 10, 2010; Revised October 26, 2010; Accepted October 28, 2010)

Abstract: In this work, the etching characteristics of ZnO thin films were investigated using an inductively coupled plasma(ICP) of HBr/Ar/CHF₃ gas mixtures. The plasma characteristics were analyzed by a quadrupole mass spectrometer (QMS) and double langmuir probe (DLP). The surface reaction of the ZnO thin films was investigated using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The etch rate of ZnO was measured as a function of the CHF₃ mixing ratio in the range of 0 - 15% in an HBr:Ar=5:2 plasma at a fixed gas pressure (6mTorr), input power (700 W), bias power (200 W) and total gas flow rate(50sccm). The etch rate of the ZnO films decreased with increasing CHF₃ fraction due to the etch-blocking polymer layer formation.

KeyWords: ZnO, XPS, Etching, ICP, Langmuir probe

1. 서 론

최근 태양전지, ZnO 및 GaN 계열의 발광소자, liquid crystal display (LCD), plasma display panel (PDP) 및 organic luminescent emitting display (OLED) 와 같은 대형 평판디스플레이 (FPD) 등의 광전자산업 분야가 급속히 발전함에 따라 투명도와 전기전도도가 높은 투명 전도성 산화막 (transparent conductive oxide, TCO) 에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재 투명전도성 산화막으로 가장 많이

알려져 있고, 상용화되고 있는 것은 indium-tin oxide (ITO) 로 전도성이 우수하고 (비저항: 10^{-4} Ωcm), 동시에 광투과도도 가시광선 영역에서 80 % 이상으로 전기 광학적 특성이 우수한 장점이 있다. 하지만 ITO 의 주요 구성 원소인 In 은 존재량이 매우 희박하며, Zn 이나 Pb 의 생산 부산물로 얻어지기 때문에 공급량이 한정되어 있다. 또한 ITO 박막이 낮은 비저항과 높은 투과율을 나타내기 위해서는 200~300℃ 이상의 고온에서 박막이 성장해야 한다. 또한, 유연성이 큰 플라스틱 기판에 박막을 증착할 경우에는 고온의 증착환경이 기판 자체를 손상 시킬 수도 있고, 100℃ 이하의 저온에서는 성장된 비정질 ITO 박막은 습열

a) Corresponding author : hwlee@hanseo.ac.kr

(moist heat)에 대한 저항력이 매우 약하다고 알려져 있다. 이에 반해 ZnO는 적외선 및 가시광선 영역에서의 투과성 및 전기 전도성과 플라즈마에 대한 내구성이 우수하고, 낮은 온도에서 공정이 가능하며 원료가격이 비교적 낮아서 대면적 디스플레이 투명전극용 또는 윈도우용 재료로서 ITO를 대체하려고 국내외에서 현재 많이 연구되고 있는 실정이다[1-3]. HBr 가스는 ZnO 박막과 하부층 또는 포토 레지스트의 선택비와 식각 프로파일을 향상 시키기 위해 사용되어져 왔다[4]. 본 연구진은 HBr/Ar 혼합기체를 사용하여 ZnO 박막 식각에 대해 연구하여, Br 원자가 식각의 주 화학적 활성종이며 반응열-제한 식각이 주 식각 메커니즘이라고 보고한 바 있다[5].

본 연구에서는 먼저 HBr/Ar/CHF₃ 플라즈마를 quadrupole mass spectrometer (QMS)를 이용하여 플라즈마 내에 형성되는 활성종을 분석하였다. 또한 식각 반응을 확인하기 위하여 식각된 시료의 표면을 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 분석을 통해 확인하였다. 이러한 실험 결과를 바탕으로 HBr/Ar/CHF₃에 CHF₃ 가스를 추가에 의한 ZnO 박막의 식각 메커니즘을 해석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 ZnO 박막을 식각하기 위하여 고진공 하에서 고밀도 플라즈마를 형성하는 inductively coupled plasma (ICP) 식각 장비를 사용하였다[6]. 플라즈마 생성을 위해 챔버 상부에 유도 코일이 감겨져 있으며, 13.56 MHz의 RF 전원이 인가된다. 마찬가지로 하부 적에도 또 하나의 12.56 MHz의 RF 전원이 인가되어 독립적으로 식각될 박막에 수직으로 입사되는 이온의 에너지를 조절한다.

ZnO 박막은 (100) 실리콘 기판 위에 RF magnetron sputtering 방식으로 99.99% ZnO 타겟을 사용하여 증착 하였으며, 이 때 스퍼터 장비의 증착 압력은 40 mTorr, 파워는 100 W 로 유지 하였으며, 20 sccm 의 Ar 가스 10 sccm 의 O₂ 가스를 혼합하여 증착하였다. ZnO 박막은 200 nm 두께로 증착 하였다.

식각 가스의 총 유량, 소스 파워, 바이어스 파워, 챔버 압력은 50 sccm, 700 W, 200 W, 6 mTorr 로 고정 하였다. HBr/Ar 의 가스 혼합 비율은 5 : 2 로 고정 하였으며 CHF₃ 의 유량은 최대 8 sccm 이며 0-15% 혼합 비율을 조절 하여 실험을 진행 하였다.

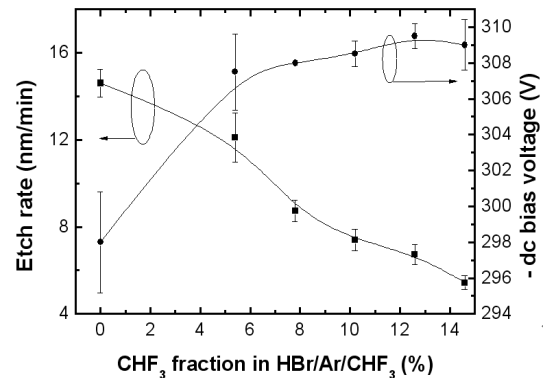


Fig. 1. Etch rate of ZnO thin film and self dc bias power as a function of CHF₃ mixing ratio.

식각 전후 ZnO 박막 조성비와 식각 특성을 알아보기 위하여 XPS 분석을 하였으며, 플라즈마 내에서 chemical species 의 특성을 조사하기 위하여 QMS (HIDEN, HPR-30, America)를 통한 부분 압력을 추출 하였다. 식각된 ZnO 박막의 두께는 surface profiler (Tencor Instrument, Alpha step 500, America) 를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

ZnO 박막은 HBr/Ar 가스의 혼합 비율을 5:2 일 때 가장 높은 선택비를 갖는다.[4] 따라서 그림 1에서는 혼합비율을 5:2 고정 후 CHF₃ 가스의 비율을 증가 시키면서 ZnO 박막의 식각 속도와 self dc bias 전압을 나타낸 것이다.

ZnO 박막의 식각 속도는 CHF₃ 가스의 양이 증가함에 따라 식각 속도는 감소하였다. ZnO 박막에서의 최대 식각속도는 CHF₃ 가스 첨가하지 않았 때의 14.5 nm/min이었다. 또한 ZnO 박막의 가스 혼합비에 따른 물리적인 효과가 식각 속도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 self bias voltage를 추출하였으며, CHF₃ 가스의 양이 증가 함에 따라 전압은 -298V에서 -309V 로 절대값이 증가함을 확인하였다. Self dc bias와 식각속도는 반대되는 경향을 보이는데, 이는 가속된 이온의 표면과의 충돌에 의한 물리적인 식각보다는 라디칼 등의 표면과의 화학반응에 의한 화학적인 식각이 일어나는 것으로 추론된다.

그림 2 에서 보듯이 Langmuir probe를 이용하여 동일한 조건에서 측정된 포화 이온 전류 밀도는 CHF₃의 농도가 증가함에 따라서 증가하였고. 이는 플라스

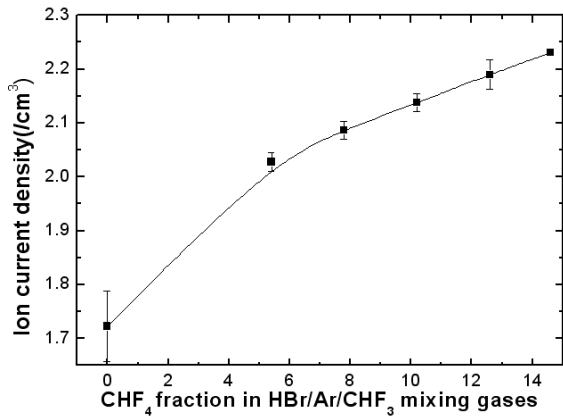


Fig. 2. Ion saturation current measured by Langmuir probe as a function of gas ratio of CHF₃.

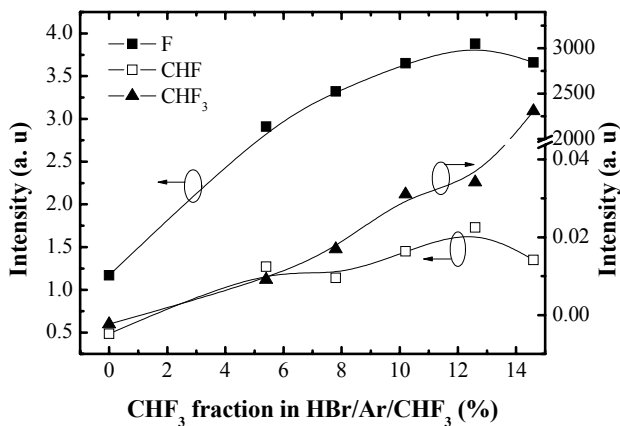


Fig. 3. QMS output partial pressure of neutral species of CHF₃ mixing ratio.

마내의 이온 밀도의 증가가 그 원인이다.

Self bias voltage와 포화 전류 밀도가 증가하는 경향과 반대로 식각 속도가 감소하는 원인을 규명하고자 QMS를 이용하여 HBr/Ar/CHF₃ 플라즈마의 중성종을 분석하였다. QMS에서 CHF, F, Br 으로 분해됨이 확인되었으며, 그림 3 에서 이 중에서 F, CHF, CHF₃ 라디칼이 식각 가스 조합에 대한 상대적인 변화를 나타내고 있다. HBr/Ar 분위기에서 12%에서 F, CHF 라디칼이 증가하나 그 이상 첨가시 일정하게 유지되는 경향을 보인다. 반면 CHF₃ 라디칼은 농도에 따라 증가하였다.

CHF₃ 의 혼합비가 증가함에 따라 ZnO 박막의 식각속도는 감소하였다. 이는 CHF₃ 의 혼합비가 증가

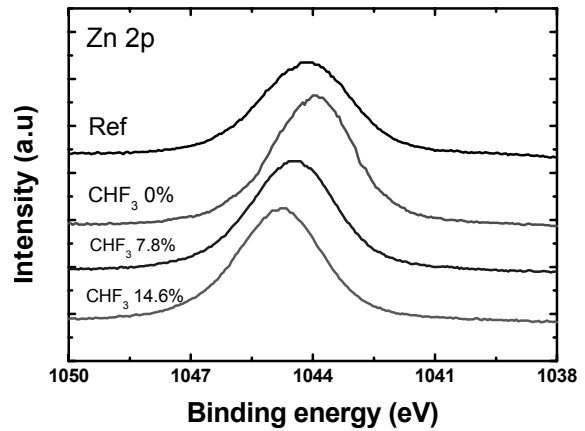


Fig. 4. XPS narrow scan spectra of Zn 2p from ZnO surfaces etched with CHF₃ gas mixing ratio.

함에 따라 fluorine 라디칼의 부분압의 증가로 인하여, 보다 많은 fluorine 라디칼이 ZnO 박막의 표면에 흡착되어 식각을 막는 폴리머를 형성하여 식각 속도를 감소시키는 것으로 판단되며 이를 XPS로 확인하였다.[6]. CHF 라디칼의 경우에는 CHF₃ 가스의 양과 무관하여 크기의 변화가 없으므로 식각에 큰 영향을 주지 못한 것으로 사료된다.

그림 1 에서 보인 HBr/Ar/CHF₃ 가스에 대한 식각 특성의 영향과 그림 3. 에서 보인 폴리머 형성 과 같은 활성종 들의 박막 표면 반응을 좀 더 관찰하기 위하여 XPS를 이용하여 식각 후 ZnO 박막의 표면을 분석하였다. 선행 연구 결과에서 알 수 있듯이 그림 4 에서 Zn 2p-O 피크의 결합 에너지는 1044.8 eV 이고, Zn-F 로 표면이 결합하게 되면 높은 결합 에너지로 1 eV 이동 하게된다 [7,8]. 따라서 CHF₃ 혼합비가 증가함에 따라 표면에 폴리머가 형성되었음을 확인할 수 있다.

이와 같은 결과에 의해 HBr/Ar/CHF₃ 플라즈마에서 CHF₃ 의 혼합비를 증가 하게 되면 표면에 Zn-F 결합을 형성하게 되어 표면에 잔류하는 폴리머가 많아짐에 따라 표면 반응을 방해하여 CHF₃ 혼합비가 증가함에 따라 식각속도가 감소하는 것으로 해석된다.

4. 결론

본 연구에서는 HBr/Ar/CHF₃ 플라즈마에서 CHF₃

의 혼합비를 증가시키면서 HBr/Ar/CHF₃ 가스 플라즈마에 대한 ZnO박막의 식각 메커니즘을 연구하였다.

ZnO 박막의 식각에서는 Br에 의한 화학적인 식각 메커니즘이 중요하다. 하지만 CHF₃ 혼합비에 따라 식각률이 감소하는 경향을 보였다. 또한 CHF₃ 혼합비가 증가함에 따라 self-bias voltage와 이온 포화전류는 증가하는 경향을 보였다. QMS 결과에서 fluorine 라디칼의 부분압의 증가를 확인하였다. 플라즈마 내에서 fluorine 라디칼이 증가하는 것으로 볼 수 있다. XPS 결과에 따라 ZnO 박막 표면에 fluorine 라디칼에 의해 Zn-F 결합의 폴리머가 형성 되면서 표면에 잔류하는 폴리머가 많아짐에 따라 표면 반응을 방해하여 CHF₃ 혼합비가 증가함에 따라 식각속도가 감소하는 것으로 해석된다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 한서대학교 교비 학술연구 지원사업에 의하여 연구되었습니다.

REFERENCE

- [1] T. Minami, H. sato, H. Sonohara, S. takata, T. Miyata, and I. Fukuda, *Thin solid Films* **253**, 14 (1994).
- [2] J. T. cheung and S. R Johnson, *Aerospace Eng.* **14**, 7 (1994).
- [3] H. Gomez, A. Maldonado, R. Asomoza, E.P. Zironi, J. Caneta-Ortega, and J. Palacios Gomez, *Thin Solid Films* **293**, 117 (1997).
- [4] S. R. Min, H. N. Cho, Y. L. Li, and C. W. Chung, *Thin Solid Films* **516**, 3521 (2008).
- [5] Y.-H. Ham, A. M. Efremov, S. J. Yun, J. K. Kim, N. K. Min, and K.-H. Kwon, *Thin Solid Films* **517**, 4242 (2009).
- [6] M. S. Kim, N.-K. Min, S. J. Yun, H. W. Lee, A. Efremov, and K. -H. Kwon, *Microelectron. Eng.* **85**, 348 (2008).
- [7] H. K. Kim, J. W. Baea, K. K. Kim, S. J. Park, T. Y. Seong, and I. Adesida, *Thin Solid Films* **90**, 447 (2004).
- [8] S. W. Na, M. H. Shin, Y. M. Chung, J. G. Han, and N. E. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. A* **23**, 898 (2005).