

BCl₃/Ar 유도 결합 플라즈마 시스템을 이용한 ZnO 박막의 식각 특성

우중창, 김관하, 김경태, 김종규, 김창일
 중앙대학교 전자전기공학부

Etch properties of ZnO thin films in the BCl₃/Ar inductively coupled plasma system.

Jong-Chang Woo, Gwan-Ha Kim, Kyoung-Tae Kim, Jong-Gyu Kim and Chang-Il Kim
 School of Electrical and Electronics Engineering, Chung-Ang University

Abstract - 본 연구는 ZnO 박막을 유도 결합 플라즈마를 이용하여, BCl₃/Ar 가스 혼합비, RF 전력, 직류 바이어스 전압과 공정 압력을 변경하면서 실험하였다. ZnO 박막의 최고 식각속도는 80%의 BCl₃/(BCl₃+Ar)에서 700 W의 RF 전력, -150 V의 직류 바이어스 전압, 15 mTorr의 공정 압력, 28℃의 기판 온도로 고정시켰을 때 50 nm/min 이었다. 이 조건에서 ZnO 박막과 SiO₂의 선택비는 0.75 이었다.

Tencor, Alpha-step 500)를 사용하여 측정하였다.

1. 서 론

현대 정보통신 사회로 되면서 전달 매체인 멀티미디어의 중요성이 점점 더 강조되고 있다. 이에 따라 각종 디스플레이 표시 소자와 광 기록 소자의 개발이 가속화되면서 광전자학(optoelectronics)의 발전과 함께 이러한 소자들의 재료에 대한 연구도 활발히 진행되어 왔다. 이에 최근에는 산화물 반도체들보다 넓은 밴드갭 에너지를 가지고 있으며 가시광선과 자외선의 파장영역에서 높은 투과도를 보이는 물질로서 우수한 광전자적 특성과 화학적 안전성을 나타내어 많은 주목을 받고 있는 ZnO는 광전소자(optoelectronic devices), 유기 발광 다이오드(organic light emitting diode; OLED), UV-light emitter, transparent high power electronic device, gas-sensing sensor, 음향소자(surface acoustic wave device; SAW), 압전소자(piezoelectric device) 뿐만 아니라 대면적에 응용하기 위한 박막 트랜지스터(thin film transistor; TFT)의 개발, 그리고 태양전지 등 많은 분야에 응용되고 있다.[1-4]

최근에 이러한 ZnO 박막은 상온에서 광학적 밴드갭이 3.37 eV로 근 자외선 영역의 광원으로 적당하고, cohesive 에너지의 경우 1.89 eV를 가지고 있으며, 결합형성에너지가 높아서 양질의 광소자에 적합하다. 그래서 ZnO를 광소자 제작용 반도체 기판으로 사용하기 위해서는 에피층의 성장이 필수적이다. ZnO와 비슷한 특성을 가진 GaN에 비해 Si 기판 위에서의 에피층 성장이 더 쉽다. 예를 들면 유기화학 금속 증착 법에 의하여 기판 위에 GaN을 에피택셜 하게 되는 1000 ℃ 이상의 온도가 요구되는데 비해 ZnO는 500 ℃의 상당히 낮은 온도로도 에피택셜이 가능하다. 이러한 좋은 특성을 지닌 ZnO를 적용시키기 위해 저비용으로 고품질 대구경화를 구현하기 위해서 많은 분야에서 연구가 되어 지고 있지만 고집적, 초고밀도를 원하는 소자 디바이스를 구현하기 위한 단위공정에서의 문제점들에 대한 해결 방안이 제대로 제시 되어있지 않은 상태이다. 그 단위 공정 중에서도 식각에서는 현재 Ar 입자에 의한 물리적인 식각의 증가 또는 Cl₂ 입자와 Ar 입자의 상호작용에 의한 Cl₂ 해리의 새로운 채널 형성 등으로 더 향상된 식각 속도를 얻을 수 있는 것으로 보고되었으나, 실제 식각 공정에서 사용되는 혼합 가스 플라즈마에 있어서는 그 정확한 메커니즘과 식각에 대한 연구가 미흡한 상태이다.[5-6]

본 연구에서는 BCl₃/Ar 유도결합 플라즈마(inductively coupled plasma) 시스템을 이용하여 수행하였다. 식각특성은 BCl₃와 Ar 가스의 혼합비, RF 전력, 직류 바이어스 전압 그리고 공정 압력의 변화에 따른 각각의 ZnO 식각특성과 마스크 물질로 사용되어질 수 있는 SiO₂와의 선택비로 각각의 파라미터를 고려한 ZnO의 식각공정을 확인 하였다.

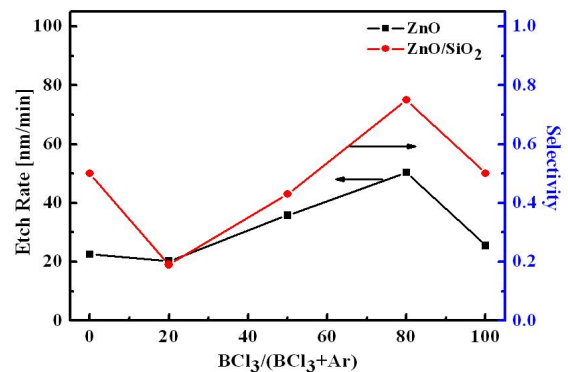
2. 본 론

2.1 실험

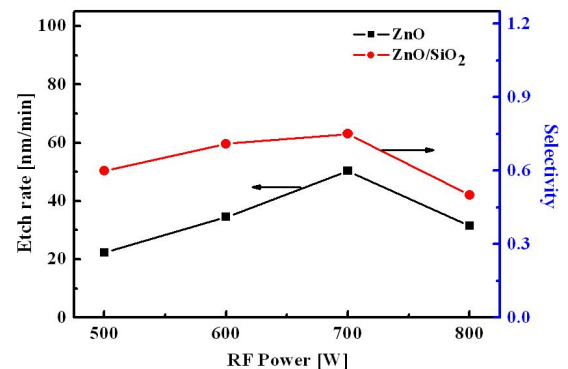
ZnO 박막을 증착하기 위해 Si(100)를 사용하였고, sol-gel 방법을 이용한 스핀 코팅 법을 통하여 solution을 Si 기판 위에 성장시켰다. 이와 같이 준비된 ZnO 박막에 유도 결합 플라즈마(Inductively coupled plasma)시스템에서 BCl₃/Ar 가스를 이용하여 식각을 진행하였다. 유도 결합 플라즈마에서 반응로 상부에 위치한 평판 구리 코일에 13.56 MHz의 RF 전력을 인가했으며, 직류 바이어스를 조절하기 위하여 별도의 13.56 MHz RF 전력을 하부 전극에 인가했다. 이때 공정변수로는 700 W의 RF 전력, -150 V의 직류 바이어스 전압, 15mTorr의 공정 압력, 28℃의 기판온도로 고정시켰다. 식각속도는 surface profiler(KLA

2.2 결과 및 고찰

그림 1은 BCl₃/Ar 가스 혼합비에 따른 ZnO 박막의 식각 속도와 SiO₂에 대한 ZnO 박막의 선택비를 나타낸 것이다. BCl₃ 가스 혼합비율이 80% 까지 증가할 때 식각 속도는 증가하고, 그 이상 첨가함에 따라 식각 속도는 감소하는 경향을 나타내었다. BCl₃(80%)/Ar(20%)의 조건에서 50 nm/min의 최고 식각 속도를 보였으며, 이때의 SiO₂에 대한 선택비는 0.75 이었다. 이러한 결과는 Cl, BCl 및 Ar 라디칼 밀도의 변화로 설명할 수 있다. 즉, BCl₃ 가스를 20%에서 100% 까지 첨가함에 따라 Cl 라디칼 밀도는 증가한다. ZnO 박막이 물리적인 스퍼터링 효과보다 화학적인 메커니즘에 의해 식각 속도가 높다고 판단 할 수 있는 근거는 Ar 가스 100%와 BCl₃ 가스 100% 일 때를 보면 알 수 있다. 이는 플라즈마 내의 BCl₃ 함유량이 증가함에 따라 식각 속도가 증가되어 진다. 이는 주어진 공정 변수에 대하여 결정적인 요인이 Cl 원자들과 B 원자들에 의해 제공되는 화학적인 식각 반응이라고 사료된다. 식각속도가 BCl₃ 가스 100%에서 보다 식각속도가 BCl₃(80%)/Ar(20%)에서 높은 것은 Ar 이온이 Cl₂ 혹은 BCl₃와 충돌하여 Cl 라디칼로 해리 시키는데 도움을 주기 때문에 Cl의 부피 밀도가 증가 한 것으로 판단되며, 이러한 Cl 라디칼의 증가로 식각 속도가 증가 된 것으로 사료된다. 이는 ZnO 박막은 BCl₃의 화학적인 메커니즘에 의해서 식각 속도가 증가하는 것을 보이며, Ar의 물리적인 스퍼터링 효과가 가미되어 더욱 식각 속도를 높게 한다고 판단된다.

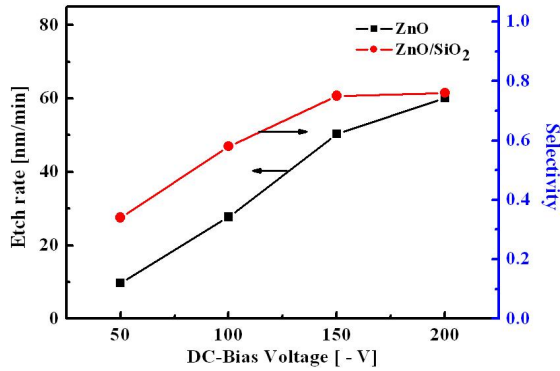


<그림 1> BCl₃/Ar 가스 혼합비에 따른 ZnO 박막의 식각속도 및 식각 선택비



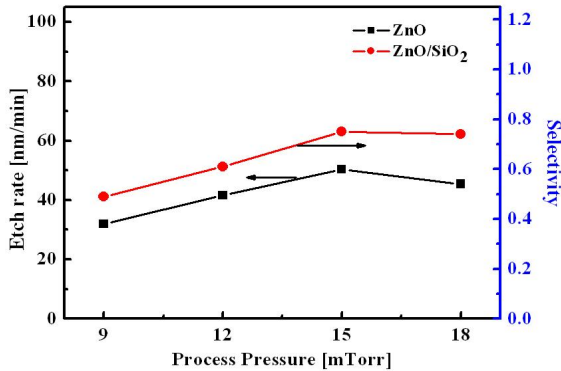
<그림 2> RF 전력에 따른 ZnO 박막의 식각속도와 SiO₂에 대한 선택비

그림 2에서 나타난 것과 같이, RF 전력이 증가 할수록 식각 속도는 증가하였다. 이것은 RF 전력이 증가 할수록 Cl 라디칼과 Ar 이온의 밀도가 증가하였기 때문에 물리적인 식각뿐만 아니라 Cl 라디칼에 의한 ZnO 박막 표면과의 활발한 화학적 반응으로 인해 식각 속도가 증가된 것이다. 이후에 다시 식각 속도가 감소하는 경향을 보이는 것은 RF 전력이 증가하면 플라즈마 내의 활성종(active species)들이 많이 생성되어 시료 표면에서의 반응이 활발히 일어나 식각 부산물을 많이 형성하지만, 동일한 바이어스 전력을 공급할 때 RF 전력이 증가하면 하부 전극에 걸리는 쉬스(sheath) 전압이 감소하게 된다. 또한 과도한 라디칼 생성으로 평균자유행정이 감소되어 물리적인 에너지의 감소로 인해 Ar이 Zn-O 결합을 끊어 주어야 할 능력이 떨어지고 표면의 식각 반응 부산물을 유리시키지 못해서 RF 전력이 계속 증가하면 식각 속도가 감소된 것으로 사료된다.[7]



〈그림 3〉 직류 바이어스 전압에 따른 ZnO 박막의 식각속도와 SiO₂에 대한 선택비

그림 3은 직류 바이어스 전압에 따른 ZnO 박막의 식각 속도와 SiO₂에 대한 선택비를 나타낸 것이다. 직류 바이어스 전압은 -50에서 -200 V로 변화 시켰다. 직류 바이어스 전압이 증가 할수록 ZnO 박막의 식각 속도는 증가하고, 식각 속도는 -200 V일 때 60 nm/min로 가장 높았다. 직류 바이어스 전압이 증가하면 Ar 이온들이 웨이퍼로 향하는 운동 에너지가 증가하게 되고, 물리적인 스퍼터링 효과를 더욱 크게 한다. 또한 Ar에 의해 Zn-O 결합이 끊어지고 Zn과 Cl, O와 B가 결합하여 휘발성 부산물을 생성하여 식각 속도 향상에 도움을 준다.



〈그림 4〉 공정 압력에 따른 ZnO 박막의 식각속도와 SiO₂에 대한 선택비

그림 4는 공정 압력에 따른 ZnO 박막의 식각속도와 SiO₂에 대한 선택비를 나타낸 것이다. 압력은 9 mTorr에서 18 mTorr로 변화 시켰다. ZnO 박막의 식각속도는 공정 압력이 낮아질수록 감소하고, 역시 ZnO 박막과 SiO₂와의 선택비도 감소하였다. 15 mTorr이하에서 공정 압력이 감소함에 따라 Ar 이온의 평균자유행정이 증가하게 되고, 이로 인해 Ar 이온의 에너지가 증가하게 된다. 따라서 박막 표면에서 Ar 이온에 의한 충격 에너지가 증가하게 되고, 이는 Ar 이온에 의한 물리적 식각 현상의 증가로 이어진다. 그러나 공정 압력이 낮아지게 되면, 절대적인 라디칼 밀도의 감소에 의한 화학적 반응의 감소로 인하여 식각 속도가 감소된다. 15 mTorr 이상으로 공정 압력이 증가하면 라디칼 밀도는 증가하여 화학적 식각은 증가하지만 평균자유행정이 감소한다. 이 평균자유행정은 전력 그리고 압력과는 반비례 관계에 있기 때문에 전력이나 압력을 증가 시키면 평균자유행정이 감소하여, 스퍼터링 효과가 떨어지고 물리적 식각속도가 감소되는 것이다. 따라서 공정 압력 15 mTorr에서 물

리적 스퍼터링 효과와 화학적 반응이 극대화되어 최대 식각 속도를 얻을 수 있었다.

3. 결 론

본 논문에서는 유도결합 플라즈마를 사용하여 ZnO 박막을 식각하였다. BCl₃/Ar 플라즈마를 이용한 ZnO 박막의 식각에서는 BCl₃ 가스의 농도가 증가될수록 그리고 RF 전력과 직류 바이어스 전압 그리고 공정 압력이 증가할수록 ZnO 박막의 식각 속도가 증가하다가 일정 한계점 이후에는 식각속도가 감소하였다. BCl₃(80%)/Ar(20%) 조건에서 ZnO의 최대 식각속도는 50 nm/min이었으며 SiO₂에 대한 식각 선택비는 0.75이었다. BCl₃/Ar 플라즈마 상태에서 ZnO 박막의 식각은 Ar 이온의 물리적인 스퍼터링에 의해 Zn-O 결합이 끊어지고 Cl, B 라디칼에 의한 시료 표면에서의 화학 반응에 의해 식각이 이루어진다. 또한 라디칼과 시료와의 반응으로 인한 비휘발성의 식각 부산물을 Ar 이온의 스퍼터링에 의해서 시료 표면에서 효과적으로 탈착 시킬 때 식각 반응은 활발히 일어나게 되어 식각속도의 증가가 야기 되었다.

[참 고 문 헌]

- [1] D.C. Reynold, D.C. Look, B. Jogai, and H. Morko, "Similarities in the bandedge and deep-centre photoluminescence mechanisms of ZnO and GaN", Solid State Commun, Vol. 101, Issue 9, p. 643, 1997.
- [2] S. Bethke, H. Pan, and B. W. Wessels, "Luminescence of heteroepitaxial zinc oxide", Appl. Phys. Lett, Vol. 52, Issue 2, p. 138, 1998.
- [3] 이상렬, "차세대 ZnO 발광소자 연구동향", 최신전기학회지, Vol. 51, No. 3, p. 42, 2002.
- [4] 명재민, 박민철, 황득구, "ZnO 광소자 연구 동향", 전기전자재료학회지, 제14권, 제8호, p. 11, 2001.
- [5] D.C. Reynold, D.C. Look, B. Jogai, and H. Morko, "Similarities in the bandedge and deep-centre photoluminescence mechanisms of ZnO and GaN", Solid State Commun, Vol. 101, Issue 9, p. 643, 1997.
- [6] B.J. Lee, H.S. Chung, K.S. Lee, "Etching of Zinc Oxide(ZnO) Using Isomer of Butyl Acetate", 대한전기학회, Vol 51, No. 3, p. 111, 2002.
- [7] D.P. Kim, J.W. Yeo and Chang-II Kim, "The etching properties of SBT thin films in BCl₃/Cl₂/Ar plasma", Thin Solid Films, Vol. 459, Issue 1-2, p. 76, 2004