

CFC 대체물질을 이용한 GaAs의 레이저 유도 에칭

논문
9-3-1

Laser-Induced Etching of GaAs with CFC Alternatives

박세기¹, 이 천², 김무성^{2*}

(Se-Ki Park, Cheon Lee, Moo-Sung Kim)

Abstract

Non-ozone layer destructive Chlorofluorocarbon(CFC) alternatives(CHClF_2 and $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$) have been initially used for laser-induced thermochemical etching of GaAs. High etching rate up to $188 \mu\text{m/sec}$ and an aspect ratio of 2.7 have been achieved by a single scan of laser beam, respectively. The etching rate at constant ambient gas pressure was found to saturate for beam power. The chemical compositions of the reaction products deposited on the etched groove were measured by Auger electron microscopy(AES). Etched profile, depth and width were observed by scanning electron microscope(SEM).

Key words(중요용어) : Laser-induced(레이저 유도), Etching rate(에칭률), Aspect ratio(깊이/넓이 비), CFC alternatives(CFC 대체물질)

1. 서 론

레이저 유도 건식에칭은, 기존의 에칭(Chemical etching, RIE : Reactive Ion Etching, Plasma Etching, etc.)과 달리, 마스크와 포토레지스트를 사용하지 않고 상온에서 직접 에칭을 할 수 있기 때문에, 복잡했던 공정을 최소화 시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 레이저 유도 에칭은 aspect 비가 큰 에칭형태를 구사 할 수 있으며, 수마이크론의 분해능을 가지고 있기 때문에 제한된 영역의 에칭¹⁾ 뿐만 아니라 원하는 패턴을 쉽게 얻을 수 있다. 레이저 유도 에칭은 다른 일반적인 에칭과 비교하여 국소부분의 온도상승에 의한 화학반응을 이용하므로 공정상에서 오는 손상(damage)이 매우 작다.²⁾ 이러한 가공기술은 광전소자의 분리, 광도파로의 형성, 초소형 기기제작 등에 필요한, 중요한 미세 가공기술로 매우 큰 관심을 끌고 있다. 습식에칭의 경우 에칭용액을 사용하는 것과는 달리 건식에칭에서는 에칭가스를 사용하는데, 주로 CCl_4 ,^{3,4)} CCl_2F_2 (with O or He),^{4,5)} $\text{SiCl}_4/\text{SF}_6$,⁶⁾ CH_4/H_2 ⁷⁾ 가스등이 사용되었다. 이 중 CCl_4 가스와

CCl_2F_2 가스를 사용한 경우에 에칭특성은 매우 우수한 것으로 보고된 바 있으나,^{2,4)} 오존층(O_3)을 파괴하는 주인자로서 환경규제 물질이 되고 있다. 따라서, 본 연구에서는 이런 환경문제에 대처하기 위하여 새로 개발된 CFC 대체가스를 사용하여 레이저 유도 건식에칭을 시도하였다. CFC 대체물질을 반응가스로 사용했을 때 기존의 가스와 비교하여 에칭특성 및 새로운 에칭가스로의 가능성을 밝히고자 하였다.

2. 실험

시료로는 Si 이 10^{18}cm^{-3} 도핑된 n형 GaAs (100)를 사용하였다. 시료는 기본 진공도 10^{-3} Torr 인 진공 반응용기(vacuum chamber) 안에 있는 내부식성이 강한 스테인레스 스틸 holder 위에 고정을 하였다. 진공 반응용기 또한 내부식성을 고려하여 스테인레스 스틸로 만들었으며, 반응용기 내에 범을 조사시키기 위해서 석영유리로 창을 만들었다. 반응용기는 X, Y, Z 축으로 이동이 가능한 stage 위에 얹고 stage의 구동은 DC-서보 모터를 사용하여 이동시켰다. DC-서보 모터를 사용한 이유는 stage의 안정성을 고려한 것이었으며, 속도의 제어는 기어박스를 사용하여 최저 $8 \mu\text{m/sec}$ 에서 $80 \mu\text{m/sec}$ 까지 실현시켰다. 레이저 범은 광학현미경의 대물렌즈를 사용하여 직경 $1.2 \mu\text{m}$ 까지 집

* : 인하대학교 전기공학과

** : 한국과학기술연구원 반도체재료연구센터

접수일자 : 1995년 12월 23일

심사완료 : 1996년 2월 26일

속 시켰으며, 빔은 고정되어 있고 stage를 이동시켜서 주사(走査)가 가능하도록 하였다. 한편, 반응용기 안에 반응가스의 주입양을 제어하기 위해서 needle 밸브와 압력 게이지를 반응용기와 연결시켰다. 가스압은 60 Torr에서 1100 Torr까지 변화시키면서 실험하였다. 레이저는 Ar 이온 레이저를 사용하였으며 다중파장을 사용하였다. 그림 1은 본 연구에 사용된 실험장치의 개략도이다. 본 연구에 사용된 CFC 대체가스는 CHClF₂ 가스와 C₂H₂F₄ 가스의 두 가지를 사용하였으며, 비교실험을 위해서 종래에 사용되어 온 CCl₂F₂ 가스에 대해서도 실험하였다. 레이저 빔의 출력(출력밀도)은 100 mW(8.8 MW/cm²)에서 300 mW(26.5 MW/cm²)까지 변화시켰다. 에칭된 형태를 보기 위해서 주사전자 현미경(SEM)을 사용하였으며, 에칭된 groove 와 주위 반응에 의해 생성된 물질의 분석과 깊이 방향의 변화를 측정하기 위해서 Ar 이온 sputtering 이 가능한 Auger 전자 분광법(AES)을 사용하였다.

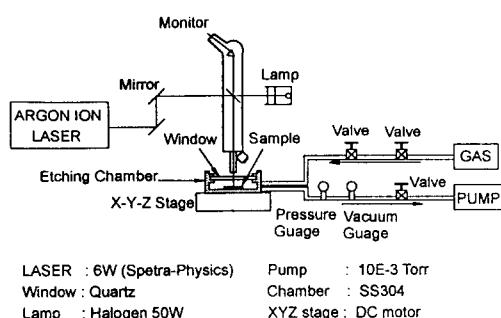


그림 1. 레이저 유도 건식에칭 시스템의 개략도.
Fig. 1. Schematic diagram of laser induced dry etching system.

3. 결과 및 토의

레이저 에칭에서의 에칭율은 빔 주사속도, 반응가스압, 레이저의 출력밀도에 의해서 결정된다. 이론적으로는 레이저 빔의 세기가 클수록, 반응가스 압이 증가할수록, 그리고 빔의 주사속도가 느릴수록, 즉 반응시간이 길수록 에칭깊이가 커질 것으로 예측할 수 있다. 그러나 신선한 반응가스의 레이저 조사 부분으로의 유입, 반응 생성물의 퇴적에 의한 에칭과정의 방해등, 여러 가지 변수에 의하여 일률적으로는 정의할 수 없어 그 관계를 분석해 볼 필요가 있다. 식 (1)과 (2)는 빔의 주사속도와 에칭깊이로부터 에칭율을 구하는 식이다. 식에서 보는

것처럼 에칭율에 영향을 미치는 dwell time은 빔 주사속도가 빠를수록 작아지고, 그 결과 에칭율은 커지게 된다. 이와 같이 에칭율은 반응시간의 함수로 되므로 빔의 주사속도와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

$$dwell\ time = \left(\frac{diameter_{beam}}{speed_{scan}}, \ sec \right) \quad (1)$$

$$etch\ rate = \left(\frac{depth}{t_{well}}, \ \mu m/sec \right) \quad (2)$$

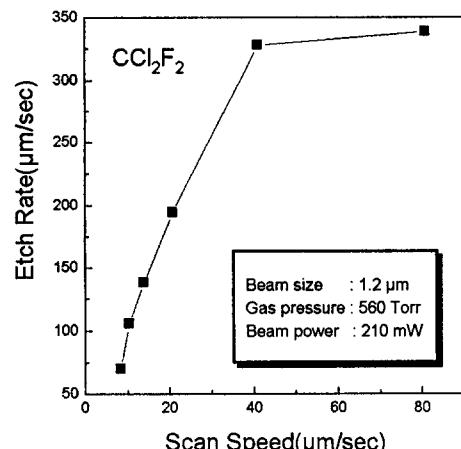


그림 2. CCl₂F₂ 분위기에서의 scan speed에 대한 에칭율(560 Torr, 210 mW).

Fig. 2. Etch-rate as a function of scan speed at a CCl₂F₂ gas pressure of 560 Torr and a laser power of 210 mW.

그림 2는 CCl₂F₂ 가스를 반응가스로 사용하였을 때 빔 주사속도와 에칭율과의 관계를 나타낸 것이다. 레이저 빔의 세기가 210 mW, 가스압이 560 Torr로 일정할 때, 에칭율은 빔 주사속도가 8 μm/sec에서 80 μm/sec으로 빨라짐에 따라서 서서히 증가하다가 포화됨을 알 수 있다. 여기서 빔 주사속도가 저속인 경우에 에칭율이 낮은 원인은 주사속도가 저속인 경우에 빔의 dwell time의 증가에 대한 에칭깊이의 증가는 상대적으로 작기 때문이다. 이와 같이 저속에서의 에칭율이 작은 이유는, 반응시간이 길어짐에 따라 반응생성물인 Ga과 As의 염화물이나 불화물이 과다하게 생겨, 레이저 빔에 의해 완전히 용융 기화되지 않고, 사진 1과 같이 groove와 그 주위에 쌓이게 되어 전체적인 에칭율을 감소시키기 때문이다. 또, 그림 2로부터 빔

의 주사속도를 빠르게 함에 따라 에칭율이 상승하다가 주사속도 $40 \mu\text{m/sec}$ 에서 포화되고 있음을 알 수 있다. 그 이유는 주사속도가 빠르면 dwell time이 작게 되지만, 주사속도가 계속해서 빨라짐에 따라 에칭깊이는 급격하게 감소하기 때문이다. 즉, 에칭깊이는 빔의 주사속도가 증가함에 따라서 서서히 증가하다가 어느 순간부터 일정하게 되어 결국에는 감소하기 때문이다. 이러한 사실로부터 에칭이 잘 일어나면서 에칭부산물의 퇴적이 생기지 않아 에칭율이 최대가 되는 적정 주사속도가 있음을 알 수 있다. 그러나 이런 적정 주사속도는 다른 반응가스인 CHClF_2 가스와 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ 가스의 경우에는 약 $10 \mu\text{m/sec}$ 로 나타났다. 그 이유는 CCl_2F_2 가스는 GaAs와 반응이 활발하기 때문에 저속의 경우에 위와 같이 파잉의 염화물과 불화물이 생성되어 에칭율이 작아지지만, CHClF_2 가스와 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ 가스는 CCl_2F_2 가스만큼 반응이 활발하지 않기 때문에 비교적 느린 주사속도에서 높은 에칭율을 나타낸다. CHClF_2 가스와 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ 가스의 경우도 주사속도의 증가에 따른 에칭율의 포화 현상은 CCl_2F_2 가스를 사용한 경우와 같은 경향을 나타낸다.



사진 1. CCl_2F_2 분위기에서의 에칭된 시료의 단면 사진(560 Torr, 210 mW, 8 $\mu\text{m/s}$).

Photo. 1. SEM cross-sectional view of the etched groove obtained by a CCl_2F_2 gas pressure of 560 Torr, a laser power of 210 mW, and a scan speed of 8 $\mu\text{m/s}$.

그림 3은 CHClF_2 가스압력에 따른 에칭깊이의 변화를 나타낸 것이다. 이 그림에서는 압력이 높아질 수록 에칭깊이가 깊어짐을 알 수 있다. 에칭깊이가 압력에 비례하여 증가하다 600 Torr 근처에서 포화되는데, 이것은 주입되는 가스의 양 중에서

시료와 반응하는 가스의 양이 포화, 에칭깊이가 커질수록 신선한 반응가스의 원활한 공급의 곤란, 반응후 생성되는 물질에 의한 에칭깊이의 저하등에 의한 것이라고 생각된다. $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ 가스의 경우도 600 Torr 근처에서 가장 안정된 반응을 보임을 알 수 있었다. 그럼 3과 같은 조건에서 레이저 빔의 출력력을 변화시킨 경우에도 위와 같은 결과를 얻을 수 있었으며, 이로부터 반응가스압도 에칭후 부산물이 생기지 않고 에칭깊이가 깊고 에칭율이 높은 적정 가스압이 있음을 알 수 있었다.

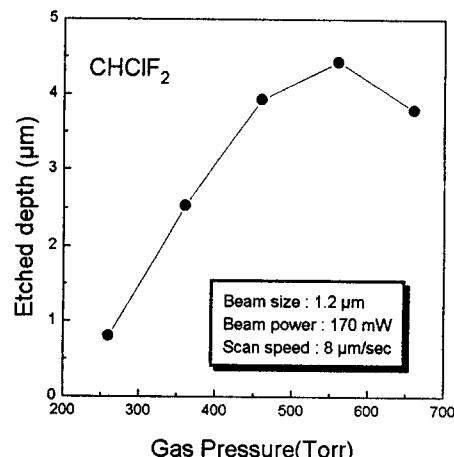


그림 3. CHClF_2 가스 분위기에서의 가스압에 대한 에칭깊이($170 \text{ mW}, 8 \mu\text{m/s}$).

Fig. 3. Etched depth as a function of CHClF_2 gas pressure at a laser power of 170 mW and a scan speed of 8 $\mu\text{m/s}$.

에칭율에 가장 큰 영향을 미치는 출력밀도에 따른 에칭깊이의 변화를 CHClF_2 가스와 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ 가스의 경우에 대해서 비교하였다. 그림 4는 CHClF_2 가스와 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ 가스를 사용하였을 때 얻어진 에칭깊이를 출력밀도에 대해서 나타낸 것이다. 그림에서 보는 것처럼 출력밀도가 증가함에 따라서 에칭깊이가 증가함을 알 수 있다. 여기서 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ 의 경우가 CHClF_2 의 경우보다 에칭깊이가 더 깊은 것은 CHClF_2 가스의 경우, 에칭 groove 위 반응후 생성물이 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ 가스를 사용했을 때 보다 다량이 쌓이기 때문이다. 다시 말하면, GaAs는 불소(F)기와 반응하기보다는 염소(Cl)기와 반응하기가 더 쉬우며, C-Cl 결합의 결합에너지(binding energy)는 C-F 결합의 결합에너지 보다 더 작다. 따라서 레이저 빔이 조사 되는 동안 염소기(基)는 불소기

(基)보다 열적으로 분해되기가 더 쉽다.²⁾ 그러므로 염소기를 포함하고 있는 CHClF₂ 가스가 반응 생성물질이 많이 생기게 된다. C₂H₂F₄ 가스의 경우에는 다른 두 가스와 달리 반응 생성물이 잘 생기지 않음을 알 수 있었으며, 염소기가 없으므로 에칭율이 좋지는 못하였다. 그러나, 다른 가스를 사용한 경우와 비교하여 깨끗한 에칭 groove를 얻을 수 있었다.

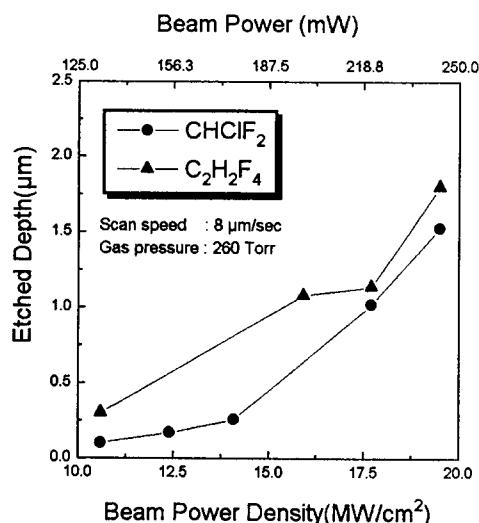


그림 4. CHClF₂ 가스와 C₂H₂F₄ 가스분위기에서의 빔 출력밀도에 대한 에칭깊이(260 Torr, 8 μm/s).

Fig. 4. Etched depth as a function of beam power density for CHClF₂, C₂H₂F₄ at a gas pressure of 260 Torr and a scan speed of 8 μm/s.

사진 2와 3에 CHClF₂ 가스와 C₂H₂F₄ 가스를 사용하여 레이저 유도 에칭한 groove의 단면 SEM 사진을 각각 나타낸다. 사진 3에서 에칭 groove가 한쪽으로 기울어 진 것은, 빔의 주사방향과 빔의 편광방향이 일치되지 않아 생긴 현상으로 알려져 있다.^{8, 10)} CHClF₂ 가스 분위기에서 에칭한 후에 에칭면에서의 화학조성량을 AES를 이용하여 측정하였다. Ar 이온 sputtering으로 깊이에 따른 비소/갈륨의 비를 그림 5에 나타내었다. 그림에서 reference는 에칭된 부분에서 100 μm 떨어진 곳에서의 비소/갈륨의 조성비를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 비소/갈륨의 비가 1이 되는 곳은 750 [Å] 근처이며, 그 이상의 깊이에서는 레이저 프로세싱에 의한 시료의 화학조성에는 아무런 영향이 없음을 알수 있다. 위의 결과는 프로세

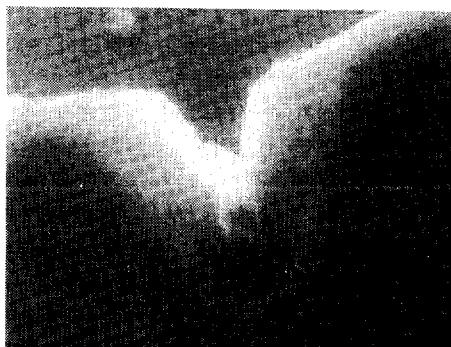


사진 2. CHClF₂ 분위기에서의 에칭된 시료의 단면사진(460Torr, 170mW, 8 μm/s).

Photo. 2. SEM cross-sectional view of the etched groove obtained by a CHClF₂ gas pressure of 460 Torr, a laser power of 170 mW, and a scan speed of 8 μm/s.

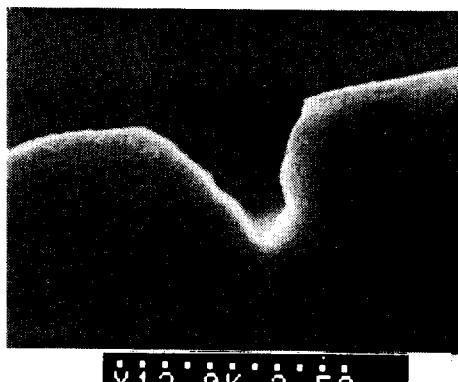


사진 3. C₂H₂F₄ 분위기에서의 에칭된 시료의 단면사진(460 Torr, 170 mW, 8 μm/s).

Photo. 3. SEM cross-sectional view of the etched groove obtained by a C₂H₂F₄ gas pressure of 460 Torr, a laser power of 170 mW, and a scan speed of 8 μm/s.

상에 의한 손실이 약 4 % 정도임을 나타내는 것이며, 이것은 다른 프로세싱에 비해 손실이 적은 것이다. 또한, 그림에서 처럼 500 [Å] 깊이에서는 비소가 갈륨에 비해서 그 양이 매우 적음을 알 수 있는데, 이것은 빔의 조사에 의한 반응의 결과 CHClF₂ 가스와 반응하여 생성된 물질은 대부분이 AsCl₃ 임을 나타내는 것이다. 다시말하면, 비소의

증기압이 갈륨보다 커서, 레이저에 의한 온도상승으로 비소가 빠져나가 Cl기와 쉽게 반응을 했기 때문에, 갈륨보다 비소의 양이 적게 나타난 것이다.

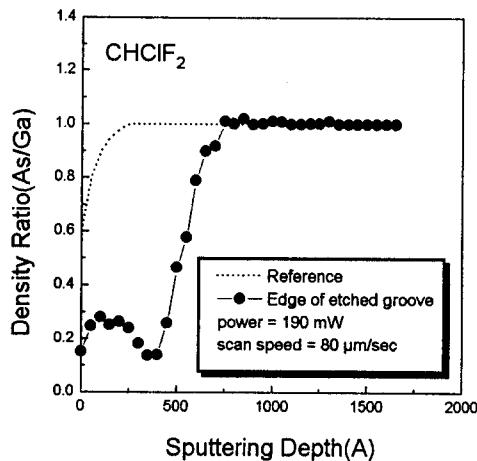


그림 5. CHClF₂ 분위기에서의 에칭표면과 에칭되지 않은 표면에서의 Ar 이온 sputtering 깊이에 따른 비소/갈륨의 비 (260 Torr, 190 mW, 80 μm/s).

Fig. 5. Density ratios of As to Ga obtained from the edge of the etched groove and the reference surface as a function of argon sputtering depth with a gas pressure of 260 Torr, a laser power of 190 mW, and a scan speed of 80 μm/s.

그림 6은 세 가지 가스의 에칭 문턱값을 나타낸 것이다. 빔의 주사속도는 8 μm/sec으로 저속에서 주사를 하였으며, 가스압을 가변시키면서 에칭되는 문턱 출력값을 관찰하였다. 그림에서 보는 것처럼 CCl₂F₂ 가스의 문턱치가 가장 낮게 나타났으며 에칭의 정도도 활발하게 일어남을 볼 수 있었다. CHClF₂ 가스와 C₂H₂F₄ 가스의 에칭 문턱값도 CCl₂F₂ 가스의 문턱값과 거의 같은 값을 나타내고 있는데, 이 문턱값들은 전공중에서 기판에 에칭이 일어나는 문턱값(120 mW)에 비해 매우 작은 값이다. 이로부터 CFC 대체물질인 CHClF₂와 C₂H₂F₄는 반응가스로 충분히 이용될 수 있음을 알았다. 그림 7은 한번의 레이저 조사로 얻은 aspect 비를 나타낸 것이다. 그림에서 처럼 CHClF₂와 C₂H₂F₄ 가스의 경우에 대하여 최대 2.7, 1.8의 값을 얻을 수 있었다.

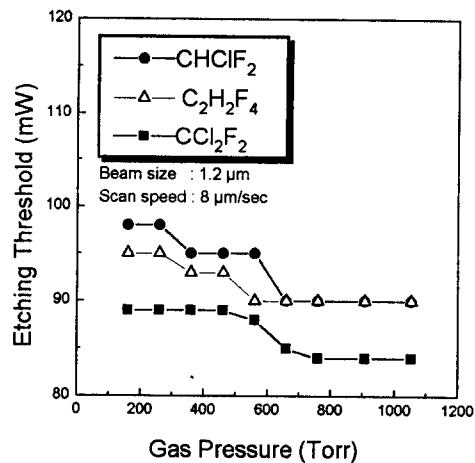


그림 6. CCl₂F₂, CHClF₂, C₂H₂F₄ 분위기에서의 가스압에 따른 문턱 출력값 (8 μm/s).

Fig. 6. Threshhold power as a function of gas pressure for CCl₂F₂, CHClF₂, and C₂H₂F₄ (8 μm/s).

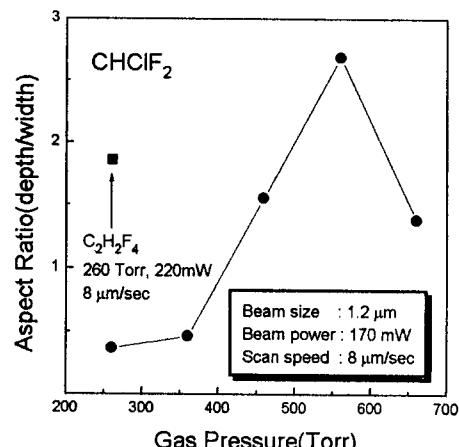


그림 7. CHClF₂ 분위기에서의 가스압에 따른 aspect비(170 mW, 8 μm/s), (260 Torr, 220 mW, 8 μm/s : C₂H₂F₄).

Fig. 7. Aspect ratio as a function of CHClF₂ gas pressure at a laser power of 170 mW and a scan speed of 8 μm/s. (260 Torr, 220 mW, 8 μm/s : C₂H₂F₄)

4. 결 론

기존의 에칭가스인 CCl₂F₂ 가스의 경우 문턱치는 CFC 대체가스와 비교하여 볼 때 15 mW 정도 낮아 좋은 에칭특성을 기대할 수 있지만, 레이저

빔의 세기가 증가할수록 에칭생성물이 많이 생겨서 에칭깊이와 에칭 aspect 비의 감소를 초래한다. 이에 반해서 CHClF_2 와 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ 가스의 경우, 에칭문턱값은 약간 높지만, 빔의 세기가 증가함에 따라 에칭 부산물은 CHClF_2 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ 순으로 적게 나와서 에칭특성이 좋아짐을 알 수 있었다. 본 연구에서 얻어진 최대 에칭율은 CHClF_2 와 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ 가스의 경우에 대하여 각각 $188 \mu\text{m/sec}$ (260Torr, 200mW, $80 \mu\text{m/sec}$), $160 \mu\text{m/sec}$ (260Torr, 220mW, $80 \mu\text{m/sec}$)이었다. 이 값은 CCl_2F_2 가스의 경우 $338 \mu\text{m/sec}$ 보다 작은 값이지만, 기존의 다른 에칭공정과 비교하여 볼 때 3 - 4 order 정도 높은 값이다. 또한, 에칭후 생성되는 부산물이 적게 나오는 등의 장점이 있어 CFC 대체물질을 사용한 레이저 유도에 의한 전식에칭은 앞으로 빔의 제어기술과 시스템의 개선, 그리고 반응의 적정조건을 이룬다면 환경문제의 해결뿐만 아니라 전자소자(electron device), 초소형 기기(micromechanical device), 소자분리(isolation), 광도파로(waveguide) 제작 등에 매우 유용한 기술이라고 할 수 있겠다.

감사의 글

반응가스를 제공하여 주신 KIST CFC 대체연구센터에 안병성 박사님, AES 측정을 해주신 이정혜 연구원, SEM 측정에 큰 도움을 주신 김재경 연구원께 감사드립니다.

* 본 연구는 기초전력연구소(94-071), KIST(2N 12237 및 2N 13596), 인하대학교 94년도 연구비 지원에 의해 이루어졌음.

저자소개

김무성



1956년 4월 26일생. 1980년 2월 서울대학교 금속공학과 졸업. 1982년 2월 KAIST 재료공학과 졸업(석사). 1986년 2월 KAIST 재료공학과 졸업(공부). 1983년 10월 KIST 반도체재료연구실 연구원. 현재 KIST 반도체재료연구센터 책임연구원.

* References

- S. I. Bozhevolnyi, I. V. Potemkin, and V. B. Svetovoy : J. Appl. Phys. 71(4), 2030 (1992)
- Cheon Lee, Hirokazu Sayama, Susumu Namba, and Mikio Takai : Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 236, 3 (1992)
- R. H. Burton and G. Smolinsky : J. Electrochem. Soc. 129, 1599 (1982)
- S. J. Pearton and M. J. Vasile : J. Appl. Phys. 65(3), 1281 (1989)
- N. Yabumoto, M. Oshima and S. Maeyama, in Proceeding of the Sysposium on Dry Process, edited by J. Noshizawa (Institute of electrical Engineers of Japan, Tokyo, 1982) pp.73-78
- S. Salimian, C. B. Cooper III, and M. E. Day : J. Vac. Sci. Technol. B 5, 1606 (1987)
- R. Cheung, S. Thomas, S. P. Beaumont, G. Doughty V. Law and C. D. W. Wilkinson : Electron. Lett. 23, 857 (1987)
- G. V. Treyz, R. Beach, R. M. Osgood, Jr.: Appl. Phys. Lett. 50, 475 (1987)
- M. Takai, Y. F. Lu, T. Koizumi, S. Namba : Appl. Phys. A 46, 197(1988)
- Y. F. Lu, M. Takai, S. Nagatomo, T. Minamisono, S. Namba : Jpn. J. Appl. Phys. 28, 2151(1989)

박세기



1971년 3월 19일생. 1995년 2월 인하대학교 전기공학과 졸업. 1995년 3월 KIST학연 연구원. 현재 인하대학교 대학원 석사과정 재학중.

이 천



1960년 6월 11일생. 1982년 2월 한양대학교 전기공학과 졸업. 1985년 2월 동대학원 전기공학과 졸업(석사). 1992년 3월 일본 오사카대학 전기공학과 졸업(공부). 1992년 4월 일본 이화학연구소 연구원. 1993년 10월 KIST Brain Pool 연구원. 현재 인하대학교 전기공학과 조교수, 본 학회 편수위원.