

ECR을 이용한 SF₆/O₂ 가스 플라즈마에 의한 ITO의 식각 특성 연구

Etch characteristics of ITO(Indium Tin Oxide) using SF₆/O₂-gas ECR(Electron Cyclotron Resonance) plasmas

권광호*, 강승열**, 김곤호***, 염근영****

Kwang-Ho Kwon* , Seung-Youl Kang**, Gon-Ho Kim***, and Geun-Young Yeom****

Abstract

We presented the etch results of indium-tin oxide thin films by using SF₆/O₂ gas electron cyclotron resonance plasma, and conducted X-ray photoelectron spectroscopy and quadrupole mass spectrometer analyses for the etch characteristics. The etch rate of the films was greatly dependent on that of oxygen which was the major constituent element of the films. The oxygen was removed by the forms like O₂ or SOF₂. We examined the ratio of atomic content of O and In, and the change of this ratio was related to the removal rate of InF_x and the S-metal bonding.

Key words(중요 용어) : ITO(Indium Tin Oxide), XPS(X-ray photoelectron spectroscopy), QMS(quadrupole mass spectrometer), ECR(electron cyclotron resonance) etcher

1. 서론

Thin film transistor - liquid crystal displays (TFT-LCDs) 또는 electro-luminescent displays (ELDs) 등의 디스플레이 산업이 발전함에 따라 투명전극에 대한 요구가 급증하고 있다.^[1] 이에 따라 투명 전극의 패턴 형성 문제가 심각하게 대두되고 있다. 지금까지 주로 사용되는

투명 전극은 ITO(Indium Tin Oxide)가 가장 많으며 이에 대한 연구도 많이 되어 있다. 이러한 투명전극의 패턴의 형성은 wet etch 방법이 공정 단가면에서 가장 저렴하고 공정이 단순하여 선호하여 왔다. 그러나 다른 금속과의 경계면이 형성되고, 이를 wet etch하는 경우 galvano effect가 매우 크게 나타나며, 공정의 재연성도 보장할 수 없다.

이러한 이유로 ITO막의 건식식각에 대한 연구가 최근에 활발히 진행되고 있으나^[2,3], 지금까지는 주로 CH₄/H₂ 혼합 가스를 사용하였으나, 이 경우 탄소에 의한 오염이 우려되고 있다.

따라서 본 연구에서는 CH₄/H₂ 혼합 가스를 사용하는 대신, 탄소를 포함하고 있지 않는 SF₆/O₂ 가스를 이용한 ITO막의 건식 식각 특성을 조사하였다. 또한 QMS를 이용하여 chamber 내의 화학종을 분석하였으며, XPS 분석을 통해 식각 기구를 연구하였다.

* 한서대학교 전자공학과
(충남 서산시 해미면 대곡리 360번지
Fax : 0455-660-1414
E-mail : khkwan@hanseo.ac.kr)
** 한국전자통신연구원 회로 소자 연구소
*** 한양대학교 물리학과
**** 성균관대학교 재료공학과
2000년 4월 28일 접수, 2000년 6월 22일 심사완료

2. 실험 방법

본 실험에서는 고밀도 플라즈마 식각 장치인 Plasma Quest사의 magnetic multipolar ECR장비를 이용하였으며, rf (radio frequency) power를 하부 척에 인가하여 self bias를 독립적으로 조정하여 ion energy를 일정하게 유지하였다.

ITO박막(In_2O_3 ; 90 mol%, SnO_2 ; 10 mol%)은 rf sputtering을 이용하여 LCD용 유리 기판위에 180 nm 두께로 증착하였으며, 이때 비저항은 $2 \sim 3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이었다. 식각전 ITO 기판을 $4 \times 4 \text{ cm}^2$ 로 자르고, 이를 $1 \mu\text{m}$ 두께의 산화막이 증착된 실리콘 기판에 부착하여 시료를 제작하였다.

ECR 식각시 microwave power는 800 watts, bias 전압은 -150 volts, 식각 압력은 8 mTorr, 하부 전극의 온도는 17°C 로 고정하였다. 식각 가스는 SF_6 와 O_2 가스를 이용하였으며, 식각 가스의 전체 유량은 24 sccm으로 고정하고, SF_6/O_2 비를 0에 1까지 변화시켰다.

ITO막의 식각 속도는 일정시간의 식각 후, 잔류막의 두께로부터 계산되었으며, 4-point probe를 사용하여 R_s (sheet resistance)를 추출하여, 잔류막의 두께를 계산하였다.

플라즈마내에 형성되는 radical의 밀도 변화는 시료의 표면에서 일어나는 화학 반응을 결정하는 중요한 인자이다. 이를 위해 HIDEN analytical사의 quadropole mass spectrometer (QMS)를 이용하여, 식각 가스의 변화에 따라 플라즈마내에 형성되는 radical 및 byproduct의 변화를 조사하였다.

식각후 표면 조성 및 화학적 결합 상태의 분석은 VG Scientific 사의 ESCALAB 200R XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하였다. 에너지 원으로는 250 watts의 $\text{Mg K}\alpha$ (1253.6 eV) radiation을 사용하였으며, take-off angle은 30° 에서 분석을 수행하였다. 시료의 표면 조성을 위한 wide scan은 pass energy(E_p) 100 eV로, 검출된 원소의 화학적 결합 상태 분석을 위한 narrow scan시 E_p 는 20 eV로 수행하였다.

3. 결과 및 토론

그림 1은 SF_6/O_2 비에 따른 ITO 막의 식각 속도를 나타낸 것이다. 그림으로부터 SF_6 가스의 유량이 증가함에 따라, ITO 박막의 식각 속도가 증가함을 알 수 있다. 이러한 식각 특성의 원인을 조사하기 위하여, ITO식각 과정에서 일어나는 표면 반응을 XPS를 이용하여 조사하였다.

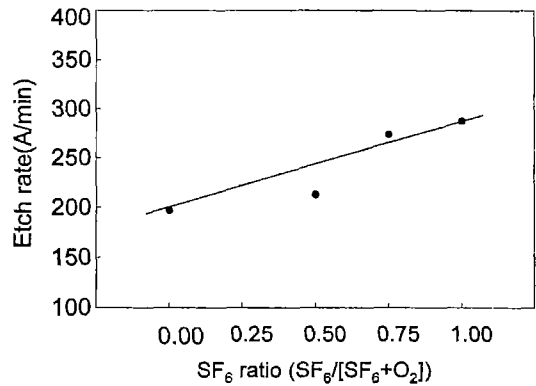


그림 1 SF_6 가스 혼합비에 따른 ITO막 식각 속도 변화

Figure 1 The etch rates of ITO films with increasing SF_6 -gas ratios

그림 2는 식각 가스의 혼합비에 따른 식각 표면의 조성 변화를 관찰한 것이다. 시료의 분석 결과 탄소가 검출되었으나, atomic % 계산에서는 이를 제외하였다. 식각 가스를 O_2 만을 사용하는 경우 식각되지 않은 ITO막의 표면 조성과의 비교하여 볼 때, In의 값은 증가된 반면, O 및 Sn은 감소하였다. 또한 SF_6 가스의 혼합비가 증가함에 따라 F 및 S의 atomic %는 증가하는 반면 O, In, Sn의 값은 감소함을 보인다. S 및 F의 atomic % 증가는 SF_6 가스의 partial

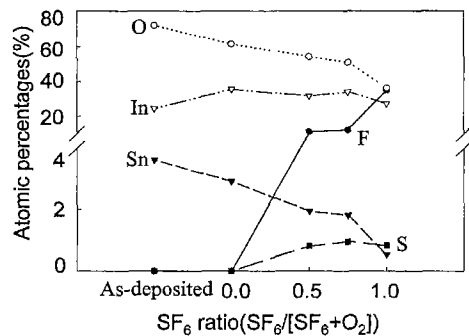


그림 2 SF_6 가스 혼합비에 따른 식각된 표면의 atomic % 변화 그림

Figure 2 Atomic contents on etched ITO films with various SF_6 -gas ratios

pressure 증가에 따른 것이며, O, In, Sn 값이 감소하는 것은 시료의 표면에 형성되는 F의 atomic %가 증가하여 상대적으로 이들 원소의 atomic %가 감소하는 것으로 판단된다. 또한 플라즈마내에 공급되는 SF₆ 가스의 혼합비가 증가함에 따라 Sn/In 및 O/In 비가 감소함을 알 수 있다. 이는 SF₆ 가스의 유량이 증가함에 따라 Sn 및 O에 비하여 In은 상대적으로 식각 속도가 낮음을 의미한다. SF₆/O₂ 비의 변화에 따른 atomic % 변화의 원인을 살펴보기 위하여 각 원소의 narrow spectrum을 추출하였다.

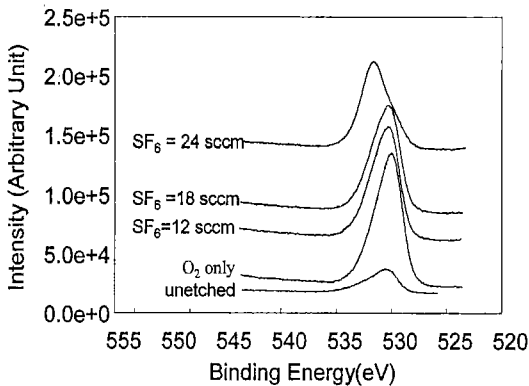


그림 3 SF₆ 가스 유량에 따른 O 1s spectra의 변화

Figure 3 O 1s narrow scan spectra with various SF₆-gas flow rates by XPS

그림 3은 식각 조건에 따라 시료의 표면에서 추출한 O 1s spectra를 나타낸 것이다. 그림을 살펴보면 식각되지 않은 ITO sample에서 추출한 O 1s의 경우에는 530.3 eV에서 피크가 형성되고 있다. 530.3 eV에서 형성되는 산소의 결합은 전형적인 oxygen-metal 결합에 해당한다^[4]. 이에 반해, SF₆ 가스만을 이용하여 식각하는 경우에는 531.6 eV에서 피크가 크게 형성됨을 알 수 있다. 531.6 eV에서 형성되는 피크는 metal sulfate에 해당하며, 이는 금속-산소-황의 화합물이다. SF₆의 유량이 0 sccm인 경우의 O 1s spectrum과 18 sccm인 경우를 비교해 보면, 531.6 eV 근처에서 스펙트럼이 비대칭으로 증가하고 있음을 알 수 있다. 따라서 SF₆ 가스의 유량이 증가함에 따라, 시료의 표면에서는 metal sulfate의 결합이 증가함을 의미한다. 이러한 결합으로부터 산소가 어떻게 식각되는지를 확인하기 위하여, QMS분석을 수행하였다.

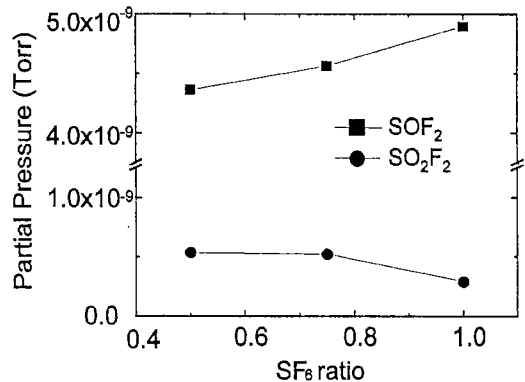


그림 4 QMS에 의한 식각 가스 혼합비에 따른 SOF₂ 및 SO₂F₂의 partial pressure변화

Figure 4 The change of SOF₂ and SO₂F₂ partial pressure with various SF₆-gas flow rates by QMS

그림 4는 QMS에 의한 식각 가스 혼합비에 따른 SOF₂ 및 SO₂F₂의 partial pressure 변화를 나타낸 것이다. SOF₂의 경우 SF₆의 혼합비가 증가함에 따라 증가하는 반면, SO₂F₂의 경우 감소함을 알 수 있다. SF₆만을 사용하여 식각을 하는 경우에 SOF₂ 및 SO₂F₂가 나타나는 것은 ITO박막내의 O가 식각 과정에서 상당 부분 SO_xF_y 화합물의 형태로 제거됨을 의미한다. SF₆의 상대적인 양이 높을수록 SO₂F₂의 양이 작아지는 것으로부터, SO₂F₂는 대부분 SF₆에서 분해된 SF_x와 플라즈마내에 공급되는 O₂가 직접 결합하여 생기는 것임을 알 수 있다. 즉 SF₆가스의 유량이 증가함에 따라 플라즈마내의 산소 분압이 감소하고, 그 결과 SO₂F₂의 양이 감소하는 것으로 해석된다. 그러나 SOF₂의 경우 오히려 SF₆의 상대적인 양이 증가할수록 함께 증가하고 O₂를 전혀 쓰지 않는 경우에서 가장 크게 나타나는 것으로부터, 대부분이 SF₆에서 분해된 SF_x와 박막을 구성하는 O가 결합해서 형성되는 것임을 알 수 있다. 이러한 결과는 박막내의 산소는 SOF₂와 같은 형태로 제거됨을 의미한다. 이러한 결과는 그림 1의 결과와 잘 일치됨을 알 수 있다. 즉 ITO 막의 대부분을 구성하고 있는 산소가 SOF₂와 같은 형태로 제거되며, SF₆ 가스의 혼합비가 증가함에 따라, SOF₂의 partial pressure는 증가한다. 따라서 SF₆ 가스의 혼합비가 증가함에 따라, ITO 막의 식각 속도가 증가되는 것

으로 해석된다. 또한 SF₆ 가스의 혼합비에 증가함에 따라, O₂의 partial pressure는 감소하였다. 따라서 ITO 박막의 대부분을 차지하는 산소는 시료의 표면에서 O₂ 및 SOF₂의 형태로 제거됨을 알 수 있고, 그 결과 그림 1에서 나타난 바와 같이 SF₆의 혼합비가 증가함에 따라 ITO막의 식각 속도는 증가된다.

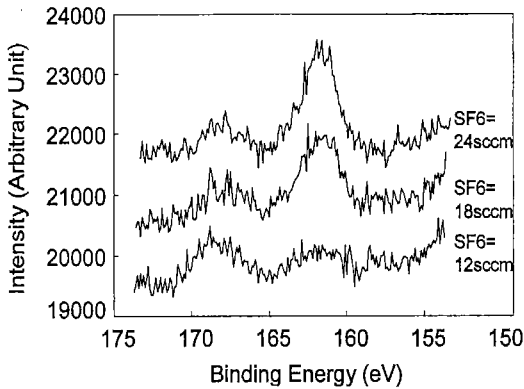


그림 5 SF₆ 가스 유량에 따른 S 2p의 narrow scan spectra 변화

Figure 5 S 2p narrow scan spectra with various SF₆-gas flow rates by XPS

그림 5는 S 2p의 narrow scan spectra 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 두개의 피크를 확인할 수 있는데, 161.6 eV에서 검출되는 피크는 S-metal 결합에 기인하고, 167.9 eV에서 검출되는 피크는 S-O 결합에 기인하는 것으로 알려져 있다. 따라서 SF₆의 유량비가 증가함에 따라 S의 결합 상태가 S-O 결합에서 S-metal 결합으로 변화됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞에서 언급한 바와 같이 S-O 결합에 F가 결합하여 SOF₂의 화합물의 형태로 쉽게 제거되는데 반하여, S-metal결합은 쉽게 제거되지 않은 결과에 기인하는 것으로 판단된다. 한편 S-metal 결합의 경우에는 F등의 radical과 metal의 결합을 억제하는 역할을 하는 것으로 알려져 있으며^[5], 본 실험에서도 QMS 분석시 S-metal 화합물은 검출되지 않았다. 이는 그림 2에 나타난 현상을 일부 설명해 주고 있다. 즉 일부의 In은 S와 결합하여 S-In 결합을 형성하고, 이러한 S-In 결합은 F radical과 In의 결합을 억제한다. 따라서 In-F 결합이 형성되기 위해서는 먼저 S가 제거되어야 한다. 즉 S가 F radical과 반응하여, SF_x의 형태로 S가 제거된 후, In-F 결합

이 형성된다. 이는 S가 passivation layer로 작용하여, F radical과 금속의 반응을 억제하여, In의 식각 속도가 감소함을 의미한다.

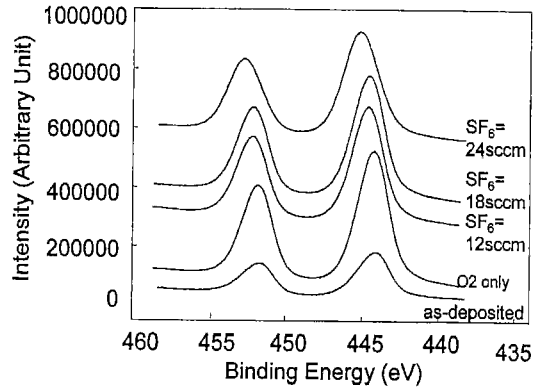


그림 6 SF₆ 가스 유량에 따른 In 3d narrow scan spectra 변화

Figure 6 In 3d narrow scan spectra with various SF₆-gas flow rates by XPS

그림 6은 In narrow scan spectra의 변화를 나타낸 것이다. 그림을 보면 SF₆/O₂ 가스 플라즈마에 의해 식각되지 않은 ITO 막에서 검출되는 In은 444.5 eV에서 검출되었다. 이는 전형적인 In₂O₃의 화합물에서 검출되는 In-O 결합에 기인한다. 이에 반하여 SF₆량이 증가함에 따라 피크가 점점 더 큰 binding energy 쪽으로 이동되고 있다. 이는 InF₃에 기인한 In-F 결합의 binding energy가 446.4 eV에서 검출되는 것을 감안하면 InF_x (x<3) 화합물에 기인한 In-F 결합으로 해석할 수 있다. 이러한 결합은 In이 InF_x 화합물의 형태로 ITO막에서 제거되는 과정에서 형성된 결합으로 판단된다. 이러한 InF_x 화합물의 vapor pressure는 낮은 것으로 판단된다. 이는 SF₆가스만을 이용하여 식각하는 경우에도, InO_x화합물의 partial pressure에 비하여, InF_x의 값이 낮음을 QMS로 확인하였다. 이러한 InF_x의 낮은 이탈 속도로 인하여, 시료 표면에서 In은 쉽게 제거되지 못하고, 대부분 F와 결합되어 있는 것으로 판단된다. 따라서 그림 2에서 나타난 SF₆ 유량의 증가에 따른 O/In비의 감소는 S-metal 결합의 형성 및 InF_x의 낮은 이탈 속도에 기인하는 것으로 해석된다. 한편, S의 결합에서 SF₆의 비가 증가함에 따라 S-metal 결합이 관찰되었으나 In narrow scan spectra에서는

In-S 결합을 확인할 수 없었다. 이는 InS₃에 기인한 In-S 결합이 In-O결합과 거의 비슷한 binding energy인 444.8 eV에서 검출되어, In-S와 In-O 결합을 분리하는 것이 불가능한 결과로 해석된다. 따라서 444.5 eV에서 형성되는 피크는 In-O와 소량의 In-S결합에 의해 형성된 것으로 판단된다.

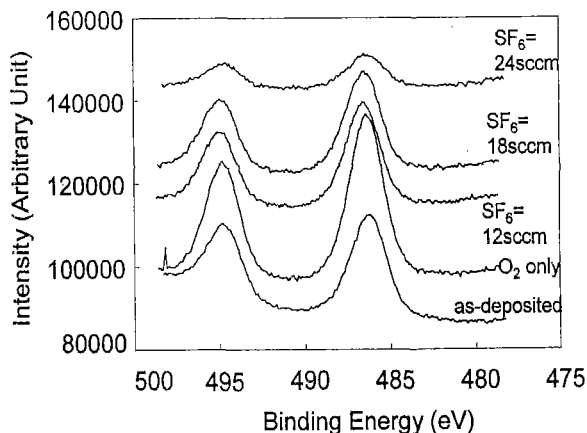


그림 7 SF₆ 가스 유량에 따른 Sn 3d narrow scan spectra 변화

Figure 7 Sn 3d narrow scan spectra with various SF₆-gas flow rates by XPS

그림 7은 Sn narrow scan spectra를 나타낸 것이다. 피크의 binding energy가 거의 변화가 없는 것을 알 수 있다. 또한 Sn-O 결합에 의한 피크는 486 (SnO)에서 486.7 eV (SnO₂)에 걸쳐서 형성되며, SnF₂에 기인한 Sn-F는 487 eV에서, elemental Sn은 486.1 eV에서 검출된다. 따라서 이들의 피크를 분리하는 것은 어렵다. 한편 그림에서 Sn의 atomic %가 SF₆ 비가 증가함에 따라 감소하는 양상을 보이며, 이는 Sn-O 결합이 SF₆ 가스 플라즈마에 의해 분해 되면 Sn은 ion sputtering에 의해 쉽게 제거^[3]되기 때문으로 해석된다.

4. 결 론

ITO 박막을 SF₆/O₂ 가스 플라즈마를 이용하여 식각하고, 식각 기구를 조사하기 위하여, XPS 및 QMS분석을 수행하였다.

SF₆ 가스의 혼합비가 증가함에 따라 ITO막의 식각 속도가 증가함을 확인하였다. 이러한 식각 속도

의 증가는 ITO막의 대부분을 형성하고 있는 산소의 식각 속도에 의존함을 확인하였으며, 이때 산소는 O₂ 및 SOF₂ 화합물의 형태로 제거됨을 확인하였다. 또한 SF₆ 가스의 혼합비가 증가함에 따라 시료의 표면에 형성되는 O 및 In의 atomic content비를 조사한 결과 O/In비가 감소함을 알 수 있었다. 이의 원인을 확인하기 위하여, 각 원소의 narrow scan spectra 변화를 조사한 결과 In은 F와 결합하여 InFx 를 형성하여 제거되며, 이는 InOx보다 제거 속도가 낮은 사실로부터, InFx 의 제거 속도가 낮아 O/In의 비가 감소함을 확인하였다. 또한 이러한 O/In 비의 감소에는 S-metal 결합이 영향을 미치는 것으로 판단된다. 즉 S가 passivation layer로 작용하여, F radical과 금속의 반응을 억제하여, 그 결과 In의 식각 속도가 감소하여, O/In비가 감소하는 것으로 판단된다. 한편 Sn은 In에 비하여 sputtering rate가 높아, elemental Sn으로 쉽게 제거된다.

감사의 글

본 논문은 1998년도 한국학술진흥재단의 연구비에 의해 지원되었음 (KRF - 98 - 016 - E00100)

참고문헌

- [1] S. Tanaka, Thin-film electroluminescent devices using CaS and SrS , Journal of Crystal Growth, 101 (1990) 958-966.
- [2] 박준용, 김현수, 권광호, 김근호, 염근영, 유도결합형 Ar/CH₄ 플라즈마를 이용한 ITO의 식각특성에 관한 연구, 한국진공학회지, 제8권 제4(2)호(1999) 565-571
- [3] Y. Kuo, Characterization of Indium Tin Oxide and Reactive Ion Etched Indium Tin Oxide Surfaces , Japanese Journal of Applied Physics Vol. 29, No. 10. (1990) 2243-2246.
- [4] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Physical Electronics, Inc. (1995) 45
- [5] K.-H. Baek, S. J. Yun, J.-M. Park, Y.-S. Yoon, K.-S. Nam, K.-H. Kwon, and C.-I. Kim, The role of sulfur during Mo etching using SF₆ and Cl₂ gas chemistries , Journal of Materials Science