

## Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar 플라즈마에서의 As-doped ZnO 박막의 식각 특성 Etching Properties of As-doped ZnO Thin Films in Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar Plasma

엄두승, 강찬민, 김동표, 김창일\*  
중앙대학교 전자전기공학부

**초 록:** 본 논문에서는 As-doped ZnO 박막의 플라즈마 식각 특성 및 메커니즘에 관하여 실험을 수행하였다. As-doped ZnO 박막 식각 실험은 유도 결합 플라즈마 식각 장비(inductively coupled plasma; ICP)와 BCl<sub>3</sub>/Ar 플라즈마에 첨가된 Cl<sub>2</sub>가스의 비, RF 전력, DC bias voltage, 공정 압력에 대한 식각 속도의 변화를 관찰 하였다. BCl<sub>3</sub>/Ar 플라즈마에 Cl<sub>2</sub> 가스 첨가량 6 sccm 까지는 증가하지만 그 이후 Cl<sub>2</sub> 가스의 첨가량이 증가할 때 식각속도가 감소하였다. 이는 플라즈마 내에서 Cl 라디칼의 밀도가 증가함에 따라서 Ar<sup>+</sup>의 에너지가 감소와 비휘발성 식각 부산물의 증가에 의하여 효과적인 물리적 식각이 이루어 지지 못한 것으로 판단된다. OES를 이용하여 플라즈마 내에서 라디칼들의 빛의 세기를 측정하였고, 식각 후 As-type ZnO 박막 표면에서의 화학적 결합을 보기 위해 XPS 분석을 실행하였다.

### 1. 서 론

ZnO는 광학소자로 사용되는 GaN과 매우 유사하기 때문에 LED나 LD등의 광학 소자 재료로 주목받고 있다. 직접 천이형 반도체인 ZnO는 박막 증착 공정 중 자연적인 결합으로 인해 나타나는 n-type의 전기적인 특성을 나타내지만 소자로서의 응용을 위하여 Al, Ga, As, Sb등을 dopant로 첨가하는 방법을 사용하여 많은 연구가 진행 되고 있다. As-doped ZnO 박막을 광전소자에 적용하기 위하여서는 수직 식각 프로파일 식각 후 깨끗한 표면, 생산성을 고려한 빠른 식각 속도, 마스크 물질에 대한 고선택비 등의 요구 된다. 이와 더불어 건식 식각에 의한 소재의 전기적인 특성 및 광학적 특성의 변화가 최소화 되어야 한다. 일반적으로 박막의 조성이 변하면 식각 속도가 변하게 된다. 그러므로 As-doped ZnO 박막의 식각 특성에 관한 연구가 필요하다.

본 논문에서는 As-doped ZnO 박막을 ICP 플라즈마와 Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar 가스를 이용하여 식각 하였고 공정 변수인 Cl<sub>2</sub> 첨가비, RF 전력, DC 바이어스 전압과 공정 압력에 대한 식각 속도 변화 및 선택비의 변화를 측정하여서 As-doped ZnO 박막의 식각 메커니즘을 규명하고자 한다. 식각 시 플라즈마의 상태를 규명하기 위하여 OES (optical emission spectroscopy)를 사용하였다. 유도결합 플라즈마 내에서의 분석을 조사하였다. 식각 후 As-doped ZnO 박막과 라디칼과의 화학적인 반응을 분석하고 식각 메커니즘을 규명하기 위하여 XPS (X-ray photoelectronic spectroscopy)를 사용하여 표면 분석을 하였다.

### 2. 실험 방법

그림 1은 실험에 사용된 시료의 단면을 나타낸 것이다. 식각을 위한 ZnO 시료는 먼저 마스크로 사용되는 SiO<sub>2</sub>를 Thermal CVD 방법을 이용하여 6000 Å 두께로 증착하고 그 위에 감광막(PR : AZ1512와 스핀너를 이용하여 약 1.2 μm 두께의 감광

막을 올린 후, 90 °C의 온도에서 30분 동안 soft bake를 하였다. SUSS MA-6 MASK ALIGNER를 이용하여 12 mW의 노광 램프의 전력으로 노광시켰다. 노광시킨 후 6:1의 현상액(developer):탈 이온수에 75초 동안 넣어서 현상시켰다. 120 °C의 온도에서 30분 동안 hard bake를 수행함으로써 식각 패턴을 형성하였다.

식각 가스로는 Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar를 사용하였고 플라즈마를 형성하는 소스 전력인 유도성 전력은 400~900 W, 기판의 bias 전력은 하부의 RF 전력을 통하여 가했다. 식각시 반응로 압력은 Edeard E2M80 mechanical pump와 Alcatel ATP 900 HPC turbo-molecular pump를 이용하여 15 mTorr로 유지하였고, MFC(mass flow controller)를 이용하여 총 가스유량을 20 sccm으로 유지 하였다. 또한 플라즈마 진단을 위하여 반응로 측면에 있는 석영창을 통하여 OES를 부착하여 플라즈마 내의 Cl과 Ar 등의 원자의 빛의 세기를 측정하였다. 식각속도는 Tencor사의 Alpha step 500을 이용하여 측정하였다. 가스 혼합비의 변화에 대한 ZnO 박막의 식각 속도의 변화 원인을 이해하기 위하여 ICP 식각장치의 반응로 측면에 있는 석영창을 통하여 SC technology사의 PCM 420 OES를 이용하여 Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar 플라즈마 내의 Cl과 Ar 원자의 빛의 세기와 라디칼들의 빛의 세기를 측정하였다. 식각 메커니즘을 규명하기 위하여 XPS를 이용하여 ZnO 박막을 BCl<sub>3</sub>/Ar 플라즈마 식각 전·후 시료들의 표면 조성 및 화학적 결합 상태에 대한 분석은 VG Scientific사의 SIGMA PROBE 장비를 이용하였다. 에너지원으로는 100 W의 Al Ka (1496.6 eV) radiation을 사용하였으며, 시료의 표면 조성 분석을 위한 wide scan 분석은 pass energy (E<sub>p</sub>)를 50 eV로, 검출된 원소의 화학적 결합상태 분석을 위한 narrow scan 분석은 E<sub>p</sub>=20 eV로 수행하였다.

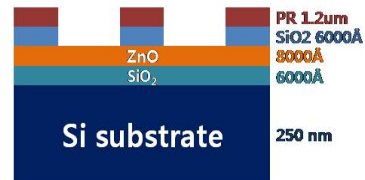


그림 1. 식각에 사용된 As-doped ZnO 박막 샘플 구조

### 3. 결과 및 검토

본 연구실의 이전 실험에서 Cl<sub>2</sub>/Ar와 BCl<sub>3</sub>/Ar 플라즈마에서 각각 178 nm/min와 251 nm/min를 얻었다. As-doped ZnO 박막의 식각 속도 향상을 위해 BCl<sub>3</sub>/Ar 플라즈마에 Cl<sub>2</sub>를 첨가하여 실험을 진행하였다. 그림 2는 BCl<sub>3</sub>/Ar 플라즈마에 Cl<sub>2</sub> 가스를 2 sccm 부터 10 sccm 까지 첨가하여 식각하면서 As-doped ZnO 식각속도를 나타내었다. 다른 식각변수인 공정압력은 15 mTorr, RF 전력 600 W, DC bias voltage는

-150 [V]로 고정 시켰다. 그림 2에서 보듯이 Cl<sub>2</sub>의 비율이 4 sccm 까지는 식각속도가 증가하지만, 6 sccm의 첨가에서는 식각 속도가 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 Cl<sub>2</sub>의 비율이 계속 증가함으로써 Ar<sup>+</sup>의 충돌 확률 증가로 인해 평균 자유행정이 감소하여 식각 하고자하는 As-doped ZnO 박막 표면에 도달하는 Ar<sup>+</sup>의 에너지 감소로 인해 물리적인 스퍼터링 효과를 감소시키기 때문이라고 판단된다. 이때 As-doped ZnO 박막의 최대 식각속도는 Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+BCl<sub>3</sub>+Ar)의 가스 혼합비가 4 sccm일때 432 nm/min 이다. 이 결과로 볼때 As-doped ZnO 박막은 Cl<sub>2</sub>가스의 첨가로 인해 Cl 라디칼의 증가와 낮은 온도의 휘발성을 갖는 식각 부산물을 형성하는 B의 도움을 받으며, Ar<sup>+</sup>에 의한 물리적인 스퍼터링에 의해 효과적으로 제거되어 식각속도가 증가한다고 판단된다.

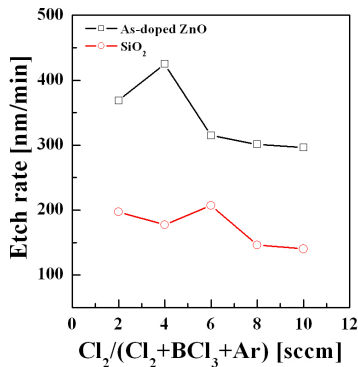


그림 2. Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+BCl<sub>3</sub>+Ar) 가스비 변화에 따른 As-doped ZnO 박막의 식각 속도 변화

Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+BCl<sub>3</sub>+Ar) 가스 혼합비 변화에 따른 플라즈마 내의 화학적인 변화에 대해 박막의 식각 속도 영향을 알아보기 위해 OES를 사용하여 Cl<sub>2</sub> 가스의 첨가량에 따른 빛의 방출 세기를 측정하였다. 그림 3에서 Cl<sub>2</sub> (725.6 nm)와 Ar (750.4 nm)의 상대적인 방출 세기의 변화를 보여주고 있다. Cl<sub>2</sub> 가스 첨가량이 증가함에 따라 Ar의 OES 세기는 감소는 하고 있으며, Cl 라디칼의 세기는 증가 하고 있다. Cl 라디칼의 증가로 인해 박막 표면에서의 화학적 식각이 더 증가하였다고 판단되어진다. 하지만 그림 2에서 설명한 바와 같이, Cl<sub>2</sub> 가스의 첨가량이 4sccm 증가할 때까지 식각속도는 증가하지만, 그 이상 첨가 된 경우 Ar<sup>+</sup>의 에너지의 감소와 Cl 라디칼 라디칼이 As-doped ZnO 표면에서 반응을 하지만 휘발되지 못하고 표면에서 잔존하여 오히려 As-doped ZnO의 식각 속도를 감소시키는 것으로 사료된다.

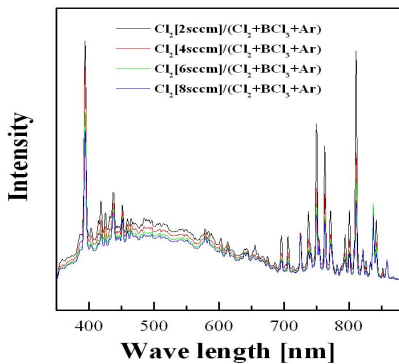


그림 3. Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar 가스혼합비에 따른 OES 빛의 방출 세기

As-doped ZnO 박막의 식각 후 표면에서의 Zn, O 물질과 Cl 라디칼들과 화학 반응을 관찰하기 위하여, 식각 전 샘플과 BCl<sub>3</sub>/(BCl<sub>3</sub>+Ar) 플라즈마와 Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+ BCl<sub>3</sub>+Ar) 플라즈마에서 식각된 샘플의 XPS분석 실험을 수행 하였다.

그림 4는 As-doped ZnO 박막에서의 Cl 2p<sub>3/2</sub>, XPS narrow scan 스펙트럼을 보여준다. 그림 4에서 보듯이 BCl<sub>3</sub>/Ar=8/2 조건과, Cl<sub>2</sub> 2 sccm added 조건의 피크치가 높게 나타나고 있다. 즉 grain size가 작은 As-doped ZnO 박막은 많은 표면 결함을 갖기 때문에 Cl<sub>2</sub> 가스의 첨가에 따라서 Cl 라디칼이 증가하고 표면에서의 화학적 식각의 영향을 미치는 Cl 라디칼과 Zn이 Zn-Cl 형태의 결함을 이루고 있으며 표면에서의 이 결합은 Cl<sub>2</sub>가스의 첨가에 따라 라디칼의 밀도가 증가하고 이로 인해 Ar<sup>+</sup>의 선속과 에너지를 잃어 표면에서의 Zn-Cl 결합을 효과적으로 제거하지 못한 결과라 사료된다.

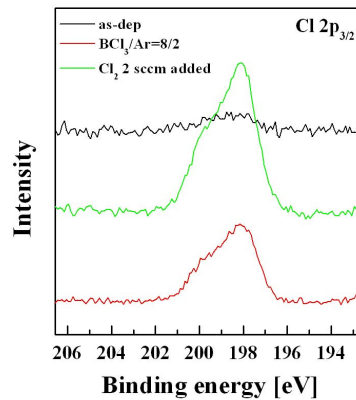


그림 4. BCl<sub>3</sub>/Ar, Cl<sub>2</sub>/BCl<sub>3</sub>/Ar 가스 혼합비에 따라 식각된 ZnO 박막 표면의 XPS narrow scan 스펙트럼

#### 4. 결론

As-doped ZnO 박막의 식각을 Cl<sub>2</sub>/(Cl<sub>2</sub>+BCl<sub>3</sub>+Ar) 플라즈마와 ICP 식각 장치를 사용하여 관찰 하였다. 4 sccm의 Cl<sub>2</sub>가 첨가된 조건까지 최대식각속도에 도달하였다가, 6sccm 첨가 하였을 때 감소하였다. 또한 RF 전력이 증가함에 따라서 As-doped ZnO 식각속도는 600W 까지 증가하다가 감소를 하는 경향을 나타내고 있다. 이는 플라즈마 내의 라디칼 밀도의 증가로 인해 Ar<sup>+</sup>의 선속, 에너지 감소로 인한 결과라 판단된다. DC bias voltage가 증가함에 따라 As-doped ZnO 박막의 식각 속도는 증가하였다. 즉 Ar<sup>+</sup>의 선속과 에너지가 증대됨에 따라서 물리적 스퍼터링의 효과로 인해 식각속도가 증가되었다고 사료된다. 식각 속도의 경향, OES와 XPS 분석 결과로부터 As-doped ZnO 박막이 Cl 라디칼의 화학적 식각의 도움을 받은 Ar<sup>+</sup>이온에 의한 스퍼터링 식각에 의하여 진행 된다는 것을 확인 하였다.

#### 참고 문헌

- [1] S. Takada, "Relation between optical property and crystallinity of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering", J. Appl. Phys., Vol. 73, Issue 10, 4739, 1993.
- [2] J. Wang, V. Sallet, F. Jomard, A. M. Botelho do Rego, E. Elamurugu, R. Martins, E. Frotunato "Influence of substrate temperature on N-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputtering" Thin Solid Films, Vol. 515, 8785, 2007.