

Reactive Ion Etching에 의한 ITO/반도체 및 ITO/BaTiO₃ 구조의 선택적 에칭 특성

(Selective Etching Characteristics of ITO/
Semiconductor and ITO/BaTiO₃ Structures
by Reactive Ion Etching)

韓 日 基 * , 李 尤 熙 * , 金 會 宗 * , 李 西 * , 吳 明 煥 * , 李 精 一 * ,
金 善 鎬 * , 姜 光 男 * , 朴 洪 二 **

(Il Ki Han, Yun Hi Lee, Hwe Jong Kim, Seok Lee, Myung Hwan Oh,
Jung Il Lee, Sun Ho Kim, Kwang Nham Kang and Hong Lee Park)

요 약

투명 도전막인 Indium Tin Oxide (ITO)박막을 CH₄/H₂ 가스와 Ar 가스를 각각 사용하여 Reactive Ion Etching (RIE) 방법으로 에칭하였다. CH₄/H₂ 플라즈마에서 GaAs에 대한 ITO의 높은 선택적 에칭 특성을 얻었다. GaAs에 대한 ITO의 선택적 에칭에 가장 큰 영향을 주는 에칭 공정 변수는 동작압력인 것으로 조사되었다. 그러나 에칭 공정 변수의 체계적인 변화에도 불구하고 InP에 대한 ITO의 선택적 에칭 특성은 언어지지 않았다. CH₄/H₂ 가스를 사용하는 RIE 에칭은 에칭시 기판위에 폴리머가 형성되는 에칭 공정 조건이 많아 에칭이 제한적이었다. Ar 플라즈마에서의 BaTiO₃에 대한 ITO의 선택적 에칭은 10배 이상이었다. BaTiO₃의 에칭율이 에칭 공정변수에 거의 영향을 받지 않는 반면 ITO는 공정변수에 크게 영향을 받았다.

Abstract

Etching characteristics of the Indium Tin Oxide (ITO), which is transparent conductor, was investigated with CH₄/H₂ and Ar as etching gases for the Reactive Ion Etching (RIE). With CH₄/H₂ for the etching gas, the highly selective etching characteristics for the ITO on GaAs was obtained. It was examined that the dominant etching parameter for the selective etching of ITO on GaAs structure was the chamber pressure. But, the etching selectivity for ITO on InP was poor eventhough we tried systematic etching. RIE etching conditions using CH₄ / H₂ gas was limited due to the formation of polymer on the substrates. In the case of Ar gas for the reactive gas, the selectivity of ITO on BaTiO₃ was above 10. The etch rate of ITO was more sensitive to the etching parameters than that of BaTiO₃, which was almost constant with different etching parameters.

* 正會員, 韓國科學 技術 研究員 情報電子 研究部
(Div. of Elec., and Information Technology,
KIST)

** 正會員, 延世大學校 物理學科
(Dep. of Physics, Yonsei Univ.)
接受日字 : 1994年 1月 3日

I. 서 론

Indium Tin Oxide(ITO)는 빛에 투과성이면서 전도성을 가진 도체라는 장점때문에 오래전부터 Electroluminescent(EL)의 전극으로 사용되어 왔으며,^[1] 1980년대 말에는 InP 태양전지의 전극으로 이용되어 양자효율이 약 19%까지 증가되었다고 보고된 바 있다.^[2] 최근에는 고집도와 고속 응답 특성등의 장점에도 불구하고, 반투과성인 전극의 사용으로 인하여 양자효율이 PIN-다이오드보다 저하되는 문제점을 갖고 있는 metal-semiconductor-metal(MSM) 수광소자 제작시 투명 도전막인 ITO를 이용하여 양자효율이 1인 수광소자가 제작되었다는 보고가 있었다.^[3,4] 이처럼 ITO의 소자제작에의 응용성은 점점 더 증가하여 가고 있으나, 소자의 크기가 점점 축소되어 sub-micron급 패턴 형성이 불가피하게 되어 기존의 wet etching 방식보다는 dry etching에 의한 ITO의 패턴 형성이 요구되고 있는 실정이지만, 지금까지 주로 반도체에 관심을 가졌을뿐 이에 대한 연구는 많이 이루어지지 않았다. 본 연구에서는 ITO 박막을 dry etching의 일종인 RIE(Reactive Ion Etching) 방법으로 에칭하여 반도체 및 절연체에 대한 ITO의 선택적 에칭 특성을 RIE의 공정변수에 의존하여 조사하였다. 반도체로는 GaAs, InP 기판을 사용하였고, 절연체로는 강유전체인 BaTiO₃를 사용하였다. 이와같은 연구 결과는 MSM 수광소자의 양자효율을 높이는데 기여할 것이며, 특히 BaTiO₃에 대한 ITO의 선택적 에칭 특성 연구는 습기에 약한 형광체를 포함하고 있는 ELD 중에서 발광 임계전압이 낮은 inverted multi-color ELD 제작에 필수적인 공정 조건으로 이용될 것으로 생각된다.

II. 실험

본 연구에 사용된 장비는 capacitively coupled type dual chamber RIE 장비(영국 IPL, IPL 2000E)였다. RF power의 주파수는 13.56 MHz로서 600 W까지 최대 출력이 가능하였다. 하부전극의 지름은 18 cm이며 두 전극사이의 거리는 10 cm로 고정되었다. 에칭 가스는 flexible tube를 통하여 진공실 내부로 유입되는 기준의 방식과는 달리 가스관이 본체 내부로 연결되어서, 본체를 통하여 진공실 내부의 윗전극에 구성되어 있는 diffuser로 흐르도록 고안되었다. Diffuser는 가스의 균일한 유입을 위하여 이중 구조로 만들어 졌다. 에칭에 영향을 주는 모든 에칭 변수들은 PC 5100 microprocessor에 의해 자동적으로 조정되

었다.

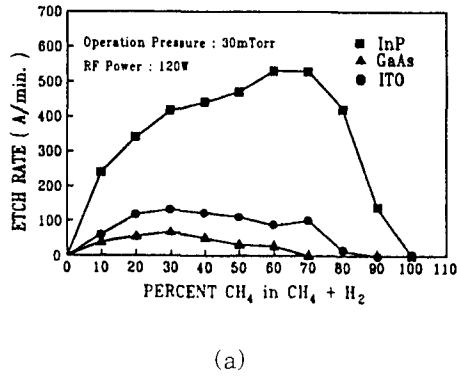
에칭에 사용된 ITO는 Hoya 사 제품으로 투과도 85%, 두께 1250 Å였으며 Hoya NA40 Glass 위에 형성된 박막이었으며, 반도체는 Sumitomo사 제품의 S.I. GaAs와 Nippon Mining사 제품의 S.I. InP을 사용하였다. 강유전체인 BaTiO₃는 ITO-coated 유리상에 4 inch BaTiO₃(Serac사, 순도 99.9 %) 타켓을 사용하여 RF magnetron sputtering 방법으로 형성하였으며, 이때 사용된 플라즈마 기체는 Ar:O₂ = 8.1:3.2의 비율로 하였으며 산소부족에 의한 조성 이탈을 방지하기 위하여 550 °C, 산소 분위기에서 1시간 동안 열처리한 것을 사용하였다. 에칭에 사용되는 모든 시료는 표준 세척 방법인 TCE-Acetone-Methanol-D.I. water rince 순으로 세척하였고 마스크는 AZ 4512 Photoresist(4500 rpm, 40 sec, 두께 1.69μm)를 사용하여, photo lithography 후 150 °C에서 30 분간 baking 하여 에칭시 플라즈마에 잘 견디도록 하였다. 마스크로 사용된 PR은 에칭시 플라즈마에 손상당하는 경우가 종종 일어나게 되며 손상당한 PR은 통상의 PR제거 용액인 아세톤에 용해되지 않기가 대부분이므로 에칭 후 이를 제거하기 위하여 먼저 끓는 아세톤에 용해시킨 후 잔여 PR을 O₂ 플라즈마로 ashing하였다. 에칭율은 alpha-step 200 (Tencor instrument)을 사용하여 측정되었다. 에칭 가스로는 반도체에 대한 ITO의 선택적 에칭 실험에서 CH₄/H₂를 사용하였고, BaTiO₃에 대한 ITO의 선택적 에칭 실험에서는 Ar 가스만을 사용하였다.

III. 특성 및 결과

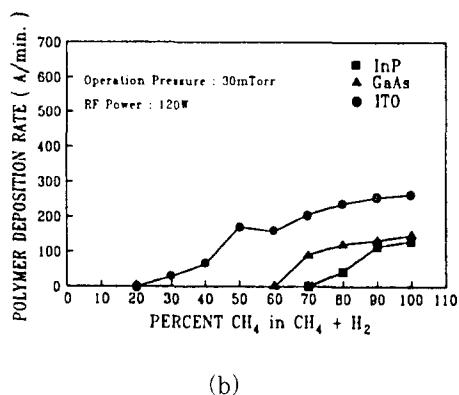
1. ITO : InP : GaAs 에칭

그림 1은 RF power 120 W, 동작 압력 30 mTorr에서 CH₄/H₂의 비율을 변화시키면서 InP, GaAs, ITO의 에칭 특성을 나타낸 것이다. 그림 1의 (a)에서 CH₄의 비율이 증가함에 따라 InP의 에칭은 증가하였다가 CH₄의 비율이 약 70 % 이상에서부터 에칭은 급격하게 감소하여감을 관찰할 수 있다. 이와같은 현상은 GaAs와 ITO 경우에도 마찬가지로 일어나지만 최대 에칭을 일으키는 CH₄의 비율은 에칭 기판에 따라 다르며 ITO가 가장 작은 CH₄의 비율을 가졌다. 이와같이 에칭이 CH₄의 비율에 따라 증가하였다가 감소하는 것은 그림 1의 (b)에 나타낸 것처럼 CH₄가 증가함에 따라 각각의 기판위에 폴리머의 형성도 증가하기 때문에으로 판단되며 Adesida 등^[3]에 의한 ITO 와 GaAs의 결과와 유사한 경향을 보여준다. 일반적으로 CH₄를 사용하는 RIE 에칭에서 폴리머를 형성하는 것으로

는 CH₃에 의해 이루어 진다고 알려져 있으며,^[5,6] 또한 이것은 In, Ga과 결합하여 각각 화발성 반응물인 In(CH₃)₃, Ga(CH₃)₃을 형성시켜 InP 및 GaAs의 에칭을 일으키는 것으로도 알려져 있다.^[7]



(a)



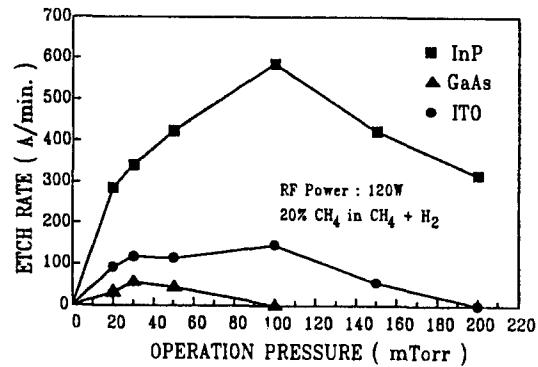
(b)

그림 1. CH₄+H₂에서 CH₄의 비율에 따른 ITO, InP 그리고 GaAs의 에칭 속도와 폴리머 증착 속도 변화
(a) 에칭 (b) 폴리머 증착

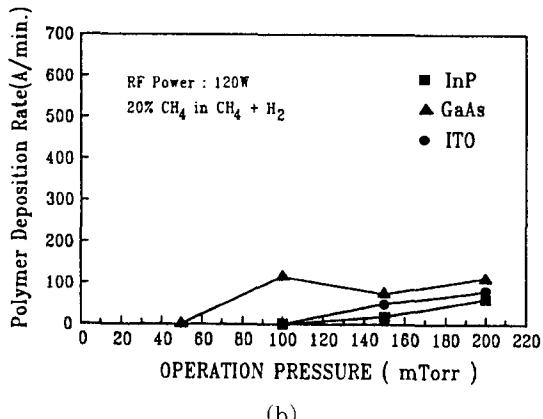
Fig. 1. Etch rate, polymer deposition rate of ITO, InP and GaAs with increasing percent CH₄ in CH₄+H₂.
(a) Etching (b) Polymer deposition.

에칭 또는 폴리머 증착은 이 CH₃가 작용하는 영향에 의존하게 되며, 일반적으로 SiO₂와 같은 inert surface를 갖는 경우에는 폴리머 증착이 우세하며, InP와 같이 active surface를 갖는 것은 비록 폴리머 증착이 우세한 조건에서 조차 화학적 반응이나 ion induced effect에 의해 에칭이 이루어지게 한다고 알려져 있다.^[3] Adesida 등에 의하면 ITO에서의 에칭은 In과 Sn이 유기금속의 형태로 제거되며, oxygen은

폴리머를 형성시키는 CH₃ 등과 반응하여 폴리머의 형성을 억제하는 역할을 한다고 한다. 폴리머의 성분은 폴리머가 형성되는 기판에 의존하여 다르지만 InP의 경우 95% 이상이 탄소로 이루어 졌다고 Hayes^[5] 등은 보고한 바 있다. 형성된 폴리머는 oxygen 플라즈마로 쉽게 제거 될 수 있었다. 그럼 1로부터 현재의 조건에서는 H₂를 사용하지 않은 CH₄ 가스만의 RIE는 에칭보다는 폴리머의 형성이 우세하여 에칭이 이루어지지 않는다는 것을 알 수 있다.



(a)



(b)

그림 2. 동작압력에 따른 ITO, InP 그리고 GaAs의 에칭 속도와 폴리머 증착 속도 변화
(a) 에칭 (b) 폴리머 증착

Fig. 2. Etch rate, polymer deposition rate of ITO, InP and GaAs with increasing operation pressures.
(a) Etching (b) Polymer deposition.

ITO와 GaAs의 에칭율의 비율(ERITO/ERGaAs)은 CH₄의 분압이 증가함에 따라 증가하여가며, CH₄가 70 %일때 최대 약 100을 나타내었고 이는 GaAs 위에서 ITO가 선택적으로 에칭 될 수 있음을 의미한다. ITO와 InP의 에칭율의 비율(ERITO/ERInP)은

InP의 빠른 에칭때문에 1 보다 작았으며 이는 InP 위에서 ITO의 선택적 에칭이 본 실험의 공정조건 가변 범위내에서는 가능하지 않음을 설명하여 준다. CH4의 분압이 증가하여도 플라즈마내에서 형성된 이온과 전자사이의 속도차이에 기인한 negative self bias의 변화는 관찰되지 않았다. 이는 현재의 공정조건이 negative self bias에 의한 이온 sputtering 효과보다는 화학적 반응에 의하여 에칭이 이루어지는 조건임을 의미한다. 그림 2은 RF power 120W, 20 % CH4 in CH4 + H2에서 동작 압력의 변화에 대하여 ITO, InP, GaAs의 에칭 특성을 나타낸 것이다. 에칭은 동작 압력이 증가함에 따라 증가하였다가 GaAs는 30 mTorr에서, InP와 ITO는 약 100 mTorr에서부터 다시 감소하여감을 볼 수 있으며, 이 역시 그림 2의 (b)에서 보여 주듯이 각각의 기판위에 폴리머의 형성이 이루어지기 때문으로 설명 할 수 있다. 동작 압력이 증가함에 따라 폴리머의 형성도 증가하여 가며, GaAs의 경우 약 50 mTorr, ITO와 InP는 100 mTorr에서부터 폴리머의 형성이 시작되었다. 동작 압력이 증가함에 따라 negative self bias는 -240 V에서 -158 V까지 계속 감소하는 경향을 보였으나 에칭은 오히려 증가하였다. 이 역시 현재의 에칭 조건이 이온에 의한 sputtering 효과보다는 화학적 반응이 우세한 조건임을 설명한다.

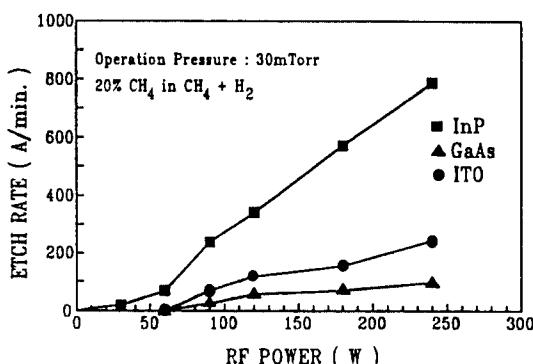


그림 3. RF power의 변화에 따른 ITO, InP 그리고 GaAs의 에칭 속도 변화

Fig. 3. Etch rate of ITO, InP and GaAs with increasing RF power.

ERITO/ERGaAs은 동작 압력의 증가에 따라 증가하여 100mTorr에서 약130으로 관찰되었으나 ERITO/ERInP은 여전히 1 보다 작은 값을 나타내어 GaAs에 대한 ITO의 높은 선택적 에칭 특성이 가능함을 보인 반면, InP에 대한 ITO의 선택적 에칭은 이루어지

지 않음을 알 수 있었다. 그럼 3는 동작압력 30 mTorr, 20% CH4 in CH4+H2에서 RF power의 변화에 대한 ITO, InP, GaAs 에칭 특성을 나타낸 것이다. ITO의 경우 RF power가 증가함에 따라 폴리머는 점차적으로 감소하였으며, InP, GaAs의 경우 폴리머의 형성은 이루어지지 않았다. 이처럼 폴리머가 형성되지 않는 것은 높은 RF power에 의한 이온 sputtering 때문임을 생각할 수 있다. 따라서 에칭은 각각의 기판에 대해 RF power가 증가함에 따라 계속해서 증가하는 경향을 보였다. GaAs에 대한 ITO의 선택적 에칭은 RF power가 증가하면서 증가하지만 약 2 정도로 낮은 특성을 보였고 InP에 대한 ITO의 선택적 에칭은 앞의 경우와 마찬가지로 여전히 이루어지지 않았다.

2. ITO/BaTiO3 에칭

그림 4는 RF power 300 W, Ar flow rate 20 sccm, 동작압력 25 mTorr에서 에칭 시간에 따른 BaTiO3의 에칭을 나타낸 것이다. 시간의 증가에 따라 에칭 속도는 점차적으로 감소하여 가며 14분 에칭한 후의 etch rate는 100 Å/min에 이르고 있다. 이와 같이 시간에 따른 에칭 속도의 감소는 에칭 시간이 길어짐에 따라 폴리머의 증착율도 커져서 negative self bias를 감소시키기 때문이라고 생각된다. 그림 5는 Ar flow rate 20 sccm, 동작 압력 25 mTorr에서 RF power의 변화에 따른 BaTiO3, ITO의 에칭을 나타낸 것이다. RF power가 증가함에 따라 BaTiO3, ITO의 에칭은 증가하여 가며 BaTiO3에 대한 ITO의 선택적 에칭도 증가하는 경향을 보여주고 있다. RF power 350 W에서의 ITO 선택적 에칭은 약 5.5였다.

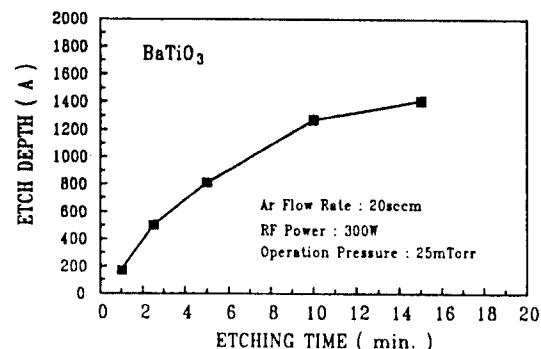


그림 4. 에칭 시간의 변화에 따른 BaTiO3의 에칭 속도 변화

Fig. 4. BaTiO3 etch rate with increasing etching time.

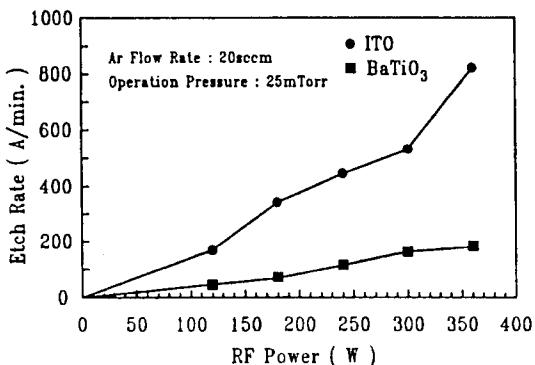


그림 5. RF power의 변화에 따른 ITO와 BaTiO₃의 예칭 속도 변화

Fig. 5. Etch rate of ITO and BaTiO₃ with increasing RF power.

그림 6은 RF power 240W, Ar flow rate 20 sccm에서 동작 압력의 증가에 대한 ITO와 BaTiO₃의 예칭 특성을 나타낸 것이다. 그림 7은 RF power 240 W, 동작 압력 25 mTorr에서 Ar flow rate의 변화에 대한 예칭 특성을 나타낸 것이다.

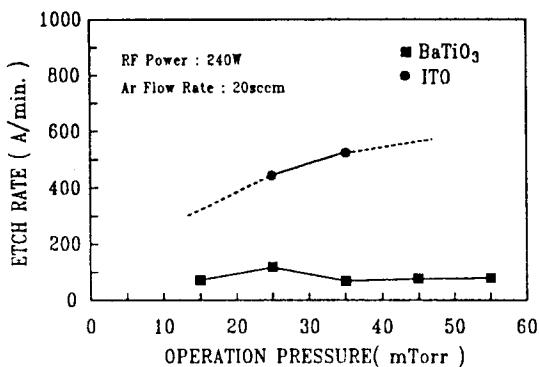


그림 6. 동작 압력의 변화에 따른 ITO와 BaTiO₃의 예칭 속도 변화

Fig. 6. Etch rate of ITO and BaTiO₃ with increasing operation pressure.

주어진 RF power에서 동작 압력이 증가할수록, Ar flow rate이 증가할수록 BaTiO₃에 대한 ITO의 선택적 예칭은 10이상까지 증가하여감을 볼 수 있었다. BaTiO₃의 예칭은 RF power의 증가에 대해서는 선형적으로 증가하지만 동작 압력과 Ar flow rate에는 거의 영향을 받지 않았다. RF power 300 W, Ar flow rate 20 sccm, 동작 압력 25mTorr에서 GaAs

의 예칭은 660 Å/min으로서 같은 조건의 ITO의 예칭 330 Å/min보다 약 2배 정도 커서 앞에서 CH₄ + H₂ 가스에서 이루어진 선택적 예칭이 Ar 플라즈마로는 이루어지지 않음을 알 수 있었다.

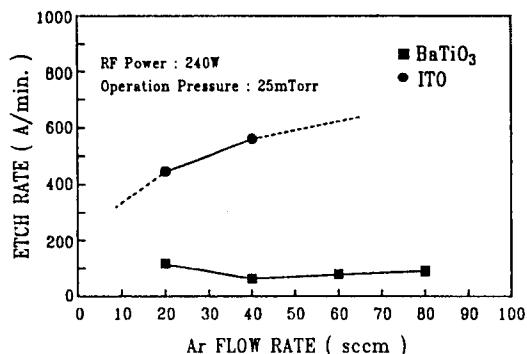


그림 7. Ar 가스의 유속의 변화에 따른 ITO와 BaTiO₃의 예칭 속도 변화

Fig. 7. Etch rate of ITO and BaTiO₃ with increasing Ar flow rate.

IV. 결론

CH₄/H₂ 가스를 사용하여 GaAs와 InP에 대한 ITO의 선택적 예칭 특성을 예칭 공정 변수를 체계적으로 바꾸어 가며 조사하였다. 또한 불활성 기체인 Ar 플라즈마를 이용하여 BaTiO₃에 대한 ITO의 선택적 예칭이 Ar flow rate, RF power, 동작 압력을 변수로 하여 조사되었다.

CH₄/H₂ 가스를 이용한 RIE의 경우 GaAs 위에서 ITO는 선택적으로 예칭 될 수 있음을 관찰하였고 여러가지의 예칭 변수중 동작 압력이 선택적 예칭에 가장 큰 영향을 주는 예칭 변수임을 알 수 있었으나 InP 위에서 ITO의 선택적 예칭은 본 연구에서 가변시킨 공정 조건 범위내에서 얻을 수 없었다. CH₄/H₂ 가스를 이용한 RIE는 폴리머의 형성으로 예칭 조건의 선택이 매우 제한적 이었다. CH₄의 비율(in CH₄+H₂)이 증가하거나, 동작 압력이 증가하거나 RF power가 감소할수록 폴리머의 형성도 증가하였으나 이 폴리머는 O₂ 플라즈마에 의해 쉽게 제거되었다. Ar 가스를 이용하여 BaTiO₃위에서 ITO의 선택적 예칭이 가능함을 알 수 있었고 RF power가 증가할수록, 동작 압력이 증가할수록, Ar flow rate이 증가할수록 증가하였다. 본 연구에서 얻어진 ITO/BaTiO₃에 대한 예칭 결과는 발광 임계 전압이 낮은 inverted multi-color ELD 세작에 유용하게 사용될 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- [1] R. Tueta and M. Braguier, 'Fabrication and characterigations of Indium Tin Oxide thin films for Electroluminesent applications", *Thin Solid Films* vol.80, no.1 pp.143-146, 1981.
- [2] X. Li, M. W. Wanlass, T. A. Gessert, K. A. Emery, and T. J. Coutts, "High-efficiency indium tin oxide/indium phosphide solar cells", *Appl. Phys. Lett.* vol. 54, no.26, pp.2674-2676, June 1989.
- [3] I. Adesida, D. G. Ballegeer, J. W. Seo, A. Ketterson, H. Chang, K. Y. Cheng, and T. Gessert, "Etching of indium tin oxide in methane/hydrogen plasmas", *J. Vac. Sci. Technol.* vol.B9, no.6, pp.3551-3554, Nov./Dec. 1991.
- [4] J. W. Seo, A. A. Ketterson, D. G. Ballegeer, K. Y. Cheng, I. Adesida, X. Li, and T. Gessert, "A Comparative study of Metal-Semiconductor-Metal Photode-
- tector on GaAs with Indium-Tin-Oxide and Ti/Au Electrodes", *IEEE Photon. Technol. Lett.* vol.4, no.8, pp.888-890, Aug. 1992.
- [5] T. R. Hayes, M. A. Dreisbach, P. M. Thomas, W.C. Dautremont-Smith, and L.A. Heimbrood, "Reactive ion etching of InP using CH₄/H₂ mixtures: Mechanisms of etching and anisotropy", *J. Vac. Sci. Technol.* vol.B7, no.5, pp.1130-1140, Sep./Oct. 1989.
- [6] E. Andideh, I. Adesida, T. Brock, C. Caneau, and V. Keramidas, "Short-period gratings for long-wavelength optical devices", *J. Vac. Sci. Technol.* vol.B7, no.6, pp.1841-1845, Nov./Dec. 1989.
- [7] L. E. Kline, W. D. Partlow, and W. E. Bies, "Electron and chemical kinetics in methane rf glow-discharge deposition plasma", *J. Appl. Phys.* vol.65, no.1, pp.70-78, Jan. 1989.

저자 소개

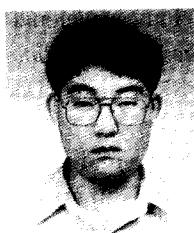
韓 日 基(正會員) 第 31券 12號 參照

현재 한국과학기술연구원 정보전자
연구부 근무중



李 允 熙(正會員)

1963年 生. 1985年 2月 고려대학교 물리학과 졸업(이학사). 1987年 2月 고려대학교 대학원 물리학과 졸업(이학 석사). 1994年 8月 고려대학교 물리학과 졸업(이학 박사). 1988年-現在 한국 과학 기술 연구원 정보 전자 연구부 선임 연구원. 주관심 분야: 평판 표지 소자(ELD, FED), II-VI반도체 박막 절연 박막 재료 및 소자



金 會 宗(正會員)

1963年 1月 18日 生. 1988年 2月 서강대학교 물리학과 졸업(이학사). 1991年 8月 서강대학교 대학원 물리학과 졸업(이학 석사). 1992年 9月~現在 한국 과학 기술 연구원 연구원. 주관심 분야: MIC 및 MMIC 소자, OEIC 등임.



李 錫(正會員)

1962年 9月 28日 生. 1985年 2月 연세대학교 물리학과 졸업(이학사). 1987年 8月 연세대학교 대학원 물리학과 졸업(이학 석사). 1994年 2月 연세대학교 대학원 물리학과 졸업(이학 박사). 1994年

2月~現在 한국 과학 기술 연구원 정보 전자 연구부 Post. Dr.. 주관심 분야: 파장 가변 레이저 및 광 기능 소자

吳 明 煥(正會員) 第 26卷 11號 參照

현재 KIST 정보 전자 연구부 책임
연구원 및 정보 소자 센터장

李 精 一(正會員) 第 26卷 5號 參照

현재 한국과학기술연구원 정보전자
연구부 근무중

金 善 鑄(正會員) 1978年 2月 서울 대학교 물리학과
졸업(이학사). 1980年 2月 한국 과학 기술원 물리학과
졸업(이학석사). 1983年 2月 한국 과학 기술원 물리학
과 졸업(이학박사). 1994年 2月~現在 한국 과학 기술
연구원 책임 연구원 주관심 분야 광소자 및 광통신 시
스템 분야



朴 洪 二(正會員)

1980年 2月 Penn. Univ. PhD.
1981年 3月~1986年 7月 부산
대학교 물리학과 교수 1986年 9
月~現在 연세대학교 물리학과
교수 주관심 분야 반도체 박막의
성장(LPE, Hot Wall Epitaxy)
및 물성 분야

姜 光 男(正會員) 第 26卷 5號 參照

현재 한국과학기술연구원 정보전자
연구부 근무중