

대기압 저온 플라즈마에 의한 산화 주석 박막의 식각

이봉주[†] · 히데오미 코이누마^{*}

조선대학교 자연과학대학 물리화학부, *동경공업대학 응용세라믹연구소
(논문접수일 : 2001년 9월 5일)

Dry etching of tin oxide thin films using an atmospheric pressure cold plasma

Bong-Ju LEE[†] and Hideomi KOINUMA^{*}

Division of Physics and Chemistry, College of Nature Science, Chosun University

**Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology*

(Received September 5, 2001)

요 약

대기압 저온 플라즈마를 사용하여 산화아연 박막의 건식 식각 가능성을 연구했다. 플라즈마로부터 H_a^* 과 CH^* 라디칼 발생을 확인하였고, 라디칼 발생 능력은 광학 발광 스펙트럼 및 플라즈마 임피던스 분석에 의해 캐소드 전극에 의존하는 것을 알았다. 식각능력은 플라즈마 I-V커브에 의한 임피던스와 발광강도에 의해 계산되었다.

Abstract

Using the plasma that we developed to generate a low-temperature plasma at atmospheric pressure, we have investigated the etching possibility of tin oxide (SnO_2) thin films. Hydrogen and methane radicals generated from the plasma were observed and their intensity was found to be dependent on the cathode material by an analysis with optical emission spectroscopy as well as by the plasma impedance. The etching ability of this plasma was evaluated by an emission intensity as well as by the evaluation of impedance using a plasma I-V curve.

1. 서 론

산화물 투명 전도 박막은 화학적으로 안정할 뿐만 아니라, 높은 가시광 투과율과 적외선광 반사율, 높은 전기 전도성을 가지고 있는 재료로서 특이한 물성을 이용하여 광이 관여하는 전자소자나 냉동소 케이스의 방담유리, 열선 방사유리 등 넓은 분야에서 이용되고 있다. 실용화가 가장 많이 되고 있는 산화물 투명 전도박막으로는 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO), 산화인듐주석(ITO)이 있다.

그러나, 투명전도박막은 최근 재료의 발달과 그

것에 의해 지탱되는 전자기기의 고성능화와 함께, 각종 디스플레이, 저 비용 태양전지, 최근 유망시 되고있는 비정질 Si 태양전지 [1,2] 등에 사용되고 있으며, 특성향상에 관한 요구가 점점 커지고 있다.

SnO_2 박막 위에 p층을 형성할 때 성막초기과정에서, SnO_2 박막이 플라즈마 속에 노출된다. 그 때, 수소 라디칼의 환원작용에 의해 SnO_2 박막이 환원되고, 구성요소가 p층으로 확산되어 태양전지의 특성을 열화 시키는 원인이 된다. [3-6]

투명전극으로서 ITO는 공해를 일으킬 가능성이 적은 재료임에도 불구하고, In의 가격이나, 자원적

[†] E-mail : bjlee@chosun.ac.kr

인 면에서 또 화학적 안정성의 점에서 문제가 있다. SnO₂와 ZnO는 ITO에 비해서 전기적 특성이 떨어지지만, 가격, 자원, 공해성 및 화학적 안정성에서 우수한 점이 있다. 그런 우수한 화학적 안정성과 자원적 우위성을 살려서 비교적 대면적을 요구하는 용도로 이용되고 있다. 특히 최근에는 a-Si 계 태양전지의 투명전도막으로서 뛰어난 재료인 것도 확인되었다. [1] SnO₂ 박막이 전자소자용 분야에서 더욱 이용범위를 확대해 가기 위해서는 1) 저항률의 저감과 투과율의 향상, 2) 식각방법의 개발, 3) 뛰어난 막질과 균일한 막을 얻을 수 있는 성막법 및 장치 개발, 4) 성막속도의 고속화 등의 과제를 해결해야 하는 것이 필요하다고 생각된다.

산화아연의 패터닝을 위한 식각 방법으로서 종래의 염산-아연분말에 의한 습식법은 환경오염문제를 일으키기 때문에 최근에는 진공상태에서의 건식식각법의 요구 [7]가 증가되고 있다. 건식식각방법으로는 환원 분위기에서의 플라즈마 식각, 반응성이온 식각(RIE) [8], 할로젠 가스를 사용하지 않는 ECR 수소 플라즈마 식각 [9] 등이 있고, 새로운 방법으로서 레이저광을 사용하는 방법 [10]이 검토되고 있다.

본 논문에서는 진공 배기계의 설치, 진공 라인의 유지 관리에 의한 비용이 필요 없는 대기압에서 발생하는 저온 플라즈마를 이용하여, 진공에서만 가능했던 투명전도막 산화주석(SnO₂)의 식각의 가능성을 검토하고, 사용된 캐소드 전극재료에 의한 식각속도의 상이에 관해서도 논의하였다.

II. 실험

본 실험에서 식각에 사용한 대기압 저온 플라즈마 장치는 Fig. 1과 같다. 구조는 중심에 직경 1 mm의 금속캐소드와 직경 5 mm의 애노드를 가지고 있다. 두 전극 사이에 원통의 유전체가 끼워져 있다. 캐소드 전극으로서 스테인레스 스틸(SUS), 팔라듐(Pd), 백금(Pt)을 사용했다.

실험조건은 플라즈마 발생원에 고주파 13.56 MHz와 출력 90 W을 사용했다. 가스는 플라즈마 안정화 가스로 아르곤(Ar)을 사용하고, 여기에 식각가스로서 메탄(CH₄, 0-0.1%)과 수소(H₂, 0-0.7%)를 첨가했다.

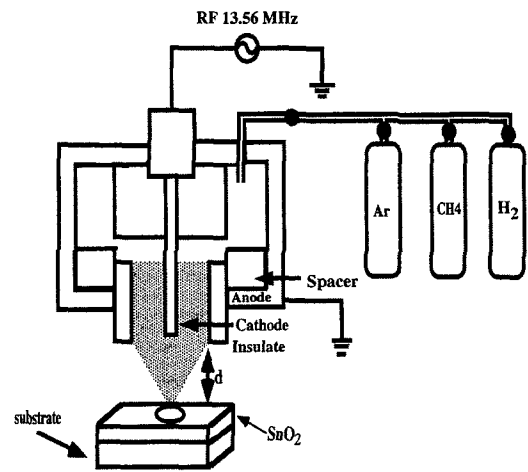


Fig. 1. Schematic diagram of a cold plasma system for etching of SnO₂ thin films.

플라즈마는 기체의 총유량을 300 sccm로 하여 장치에 도입해서 발생시킨 후 시료에 조사했다. 시료(일본(주) ASAHI GLASS RF 스퍼터링으로 제작한 박막)에는 막의 두께 3000 Å, 시트저항 26 Ω/□을 갖는 유리 위에 성막한 SnO₂ 박막(크기; 1.5 cm×1.5 cm)을 사용했다. 기판온도는 실온에서 150 °C까지, 식각시간은 7분에서 20분까지 변화시켰다. 시료는 플라즈마 출구에서 4 mm 떨어진 곳에 설치했다. 식각형상은 측정법을 응용한 표면형상측정기(일본진공기술, Dektrak 3030)을 가지고 측정했다. 플라즈마의 상태는 발광 분광 분석을 위하여 석영관 노즐로부터 1 cm의 위치에 광케이블을 가지고 분해능 0.1 nm, 범위 400 nm에서부터 850 nm의 까지 분광하는 성능의 분광기에 연결되었다. 분광기는 분광사제(FT-25C)와 광전자 배증관은 병송 포토닉스를 사용한 파장코프(휴가렛패커드사 : 54501)로 피크를 모니터했다.

III. 결과 및 고찰

대기압 저온 플라즈마는 유전체(알루미나 튜브)와 노즐사이에서 발생하고, 외부로 분출하게 되었다. 발생한 빔상의 플라즈마는 직경 4 mm가 되었다. 발광은 400 - 700 nm의 범위에 걸쳐 Ar 및 질소(N₂)에 기인하는 수소의 첨가에 관계없이 명료하게 검출되었다. [11] 또 다른 발광은 수소첨가에 의해 H_α^{*}(656 nm, 3d²D→2p²P⁰), H_β^{*}(486 nm, 4d²D→2p²P⁰), H_γ^{*}(434 nm,

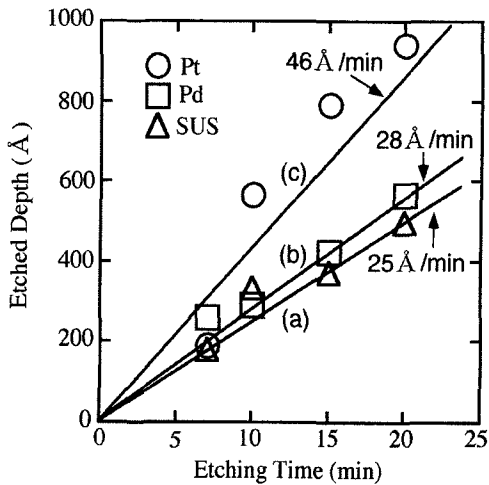


Fig. 2. Etch depth of SnO₂ as a function of etching time.

5d²D→2p²p⁰)등이 관찰되었다. 측정과장은 400 - 700 nm의 범위에 걸쳐 Ar^{*}의 스펙트럼 선이 관측되었다. 그것에 의해 Ar은 플라즈마 중에 여기 된다는 것을 확인하였고, 첨가가스로서 수소와 메탄을 도입했을 경우 스펙트럼선 중에서 수소에 기인하는 발머 계열의 H_α^{*}(656 nm), H_β^{*}(486 nm), H_γ^{*}(434 nm), H_δ^{*}(570-630 nm)가 관찰되었다. 또한 메탄에 기인하는 CH^{*}(430 nm, A²Δ→X²II) [12]과 C₂^{*}(515, 580 nm)의 스펙트럼도 관찰되었다.

금속전극으로서 스테인레스 스틸(SUS), Pd, Pt을 사용하여 실험을 행했다. 이 때의 식각속도는 Fig. 2에 나타내었다. 조건은 플라즈마를 발생시키기 위해 아르곤 가스를 사용하고, 수소(0.7%) 메탄(0.1%)은 식각가스로서 첨가하여 총유량을 300 sccm가 되도록 조절하였다. 그림을 보면 알 수 있듯이 SnO₂ 박막은 식각 시간을 증가시키에 따라 식각 깊이는 증가했다. 또 식각속도는 Fig. 2(b) 기울기로부터 25 Å/min임을 알 수 있었다. 캐소드 전극으로 Pt, Pd를 사용하면, Fig. 2(b),(c)에 나타낸 것처럼 식각속도는 SUS보다 기울기가 증가하여, Pd에서 28 Å/min와 Pt에서 가장 빠른 46 Å/min의 증가를 나타내었다. 식각속도의 사용한 금속캐소드 전극에 대한 의존성을 조사하기 위해 플라즈마 중의 화학 활성종과 여러 라디칼과의 관계를 조사했다. 발광분석에 의해 H_α^{*}(656 nm)과 CH^{*}(430 nm)의 발광강도의 측정을 행하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림으로부터

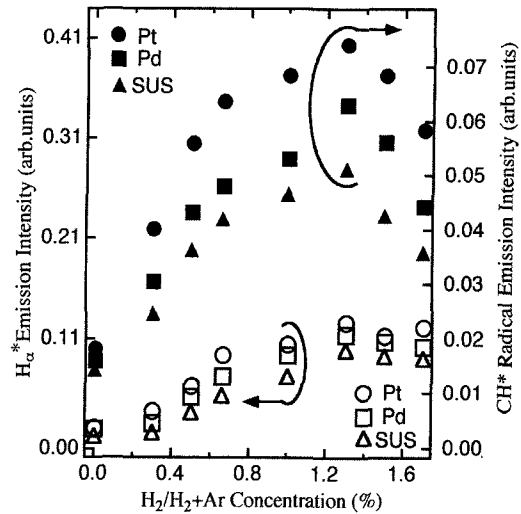


Fig. 3. Effect of H₂ concentration on emission intensities of H_α^{*} and CH^{*} at 0.1% CH₄.

Pt전극의 경우, CH^{*}발광 강도는 Ar에 메탄 0.1%을 첨가한 후 H₂의 농도를 0%에서 1.7%까지 증가시켰을 때, 점점 증가하면서 1.3%에서 최고점에 도달하고, 그 이상에서는 감소하기 시작했다. 즉 발광강도는 Pt>Pd>SUS 순으로 크기가 대응되는 것을 알았다. 또 H_α^{*}발광강도도 마찬가지로 H₂ 농도의 증가와 함께 증가하지만 1.3%를 정점으로 하여 약간의 감소를 보이면서 크기는 Pt>Pd>SUS 순으로 되었다.

이 현상을 해석하기 위해 캐소드 재료의 2차 전자 방출계수에 의한 플라즈마의 전류-전압을 측정하여 전기적인 특성 분석하였다. Vpp와 Irf의 사인파형은 실험조건에서 관찰되었다. 이들 두 값으로부터 산출되는 플라즈마 임피던스(Z, 합성저항)는 다음 식에 의해 계산되었다.

$$V = IR, R = Z$$

$$Z(k\Omega) = Vpp(kV) \div Irf(mA)$$

조건은 Fig. 3과 마찬가지로 Ar에 메탄 0.1%을 첨가한 후 H₂의 농도를 0%에서 1.7%까지 증가시켰으며, 플라즈마 전극간 전류와 전압을 측정하였다. 전류는 Pt전극의 경우, 수소농도의 증가에 따라 전류의 크기는 SUS<Pd<Pt의 순서로 나타났고, 전압은 Pt<Pd<SUS의 순서로 전류의 크기와 반대로 나

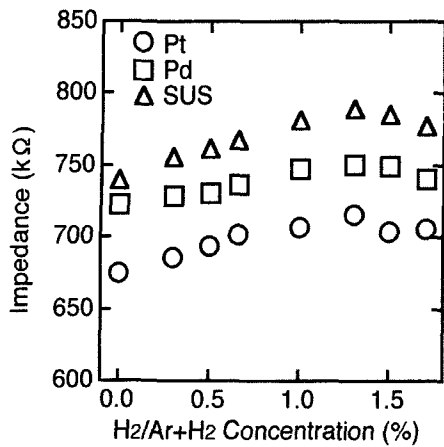


Fig. 4. Plasma impedance as a function of H₂ concentration at 0.1 % CH₄.

타났다. 플라즈마 임피던스를 위의 식에 의해 계산하여 Fig. 4에 나타내었다. 플라즈마 임피던스는 SUS 전극의 경우, 수소농도가 0 %에서 1.3 %까지 증가함에 따라 플라즈마 임피던스는 740 kΩ에서부터 790 kΩ까지 증가하다가, 1.3 %이상의 농도에서는 다소 감소하였다. Pt와 Pd전극도 비슷한 경향을 보였다. 이것은 2차 전자 방출계수가 큰 순서(Pt:5.8, Pd:5.1)로 화학 활성종을 많이 발생시키기 때문으로 생각된다. 금속 캐소드에 전자 하나가 입사되었을 때 방출되는 전자의 수는 2차 전자 방출계수에 비례하기 때문에 플라즈마 중의 전자는 2차 전자 방출계수가 큰 Pt에서 가장 많이 발생한다.

또 인가 파워는 일정하더라도 Pt전극에서 전자가 가장 많이 발생하기 때문에 플라즈마 전극간에는 전류가 가장 쉽게 흐르게 되어 전압은 Pt전극에서 가장 적게 걸리게 된다. 그것은 화학 활성종은 Pt전극에서 가장 많이 발생한다는 것을 의미한다. 결국 식각속도는 캐소드 전극의 2차 전자 방출 효과에 의해 Pt전극을 사용한 경우에, SnO₂의 식각속도가 제일 빨리 일어나며, SUS<Pd<Pt 순서로 식각에 기여했다고 판단된다.

IV. 결 론

투명전도막 SnO₂는 대기압 저온 플라즈마에 의해 식각이 가능하다는 것을 확인했다. 발광 스펙트럼

중에서 수소에 기인하는 발머 계열의 H_α*와 메탄에 기인하는 CH*가 관찰되었다. 식각속도는 SUS 전극을 사용한 경우, 25 Å/min이었다. 캐소드 전극에 Pt, Pd를 사용하면 식각속도는 SUS보다 기울기가 증가하여, Pd에서 28 Å/min와 Pt에서 가장 빠른 46 Å/min의 증가를 나타내었다. 즉 식각속도는 SUS<Pd<Pt의 순으로 증가했다. 금속캐소드 전극효과에 의해 2차 전자 방출계수가 큰 순서로 식각속도는 대응했다.

참 고 문 헌

- [1] H. Iida, N. shiba, T. Mishuku, H. Karasawa, A. Ito, M. Yamanaka and Y. Hayashi: *IEEE Electron Device Letters* **ELD-3**, 114 (1982).
- [2] M. Kitakawa, K. Mori, S. Ishihara, M. Ohno, T.Hirao, Y. Yoshioka and S. Kohoki: *J. Appl. Phys.* **54**, 3269 (1983).
- [3] N. Fukuda, T. Imura, A. Hiraki, Y.Tsuge, H. Okamoto and Y. Hamakawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, 271 (1982).
- [4] K.Tsuge, M. Kondo, K. Nishimura, N. Fukuda and Y. Hamakawa: *Jpn. J. Appl. Phys.* **21**, 271 (1982).
- [5] H. Schade, Z. E. Smith, J. H. Thomas III and A. Catalano: *Thin Solid Films* **117**, 1149 (1984).
- [6] S. Major, Satyendar Kumar, M. Bhatnagar and K. L. Chopra: *Appl. Phys. Lett.* **49**, 394 (1986).
- [7] C. Brunel, N. Bouadma and P. Le Berre: *Proc. Eurodisplay 87, London, 1987 (Society for Information Display, London, 1987)* p. 238.
- [8] P. Maguire, J. Shields, J. Mclaughlin, J. Anderson and S. Laverty: *Proc. 9th Int. Display Research Conf, Kyoto, p. 62 (Society for Information Display, Kyoto, 1989).*
- [9] T. Minami, H. Sato, H. Nanto and S. Takata: *Abstracts of 7th Int. Conf. on Thin Films, New Delli India, 1987, p. 226; Thin Solid Films* **176**, 227 (1989).
- [10] T. Matsuoka, S. Kiyama, H. Yagi, Y. Hiroto, M.

- Ohsumi, S. Nakano and Y. Kuwano: Technical Digest of The International PVSEC, Tokyo, Japan, 337 (1987).
- [11] Bong-Ju Lee, Yukihiro Kusano, Nobuko Kato, Kazuo Naito, Takao Horiuchi and Hideomi Koinuma: Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 2888 (1997).
- [12] K. J. Clay, S. P. Speakman, G. A. J. Amaratunga and S. R. P. Silva: J. Appl. Phys. **79**, 7227 (1996).