

부틸아세트산 에틸 이성체에 의한 산화아연(ZnO)의 식각

論 文
51C-3-3

Etching of Zinc Oxide(ZnO) Using Isomer of Butyl Acetate

李 奉 柱* · 鄭 憲 相** · 李 炘 燮***
(Bong-Ju Lee · Hun-Sang Chung · Kung-Sub Lee)

Abstract - Using the plasma that we developed to generate a low-temperature plasma at atmospheric pressure, we have investigated the etching possibility of an air-exposed zinc oxide(ZnO) thin films. Hydrogen and methane radicals generated from the plasma were observed and their intensity was found to be dependent on the isomer of butyl acetate by an analysis with optical emission spectroscopy. The etching ability of this plasma was evaluated by an emission intensity, etching time, rf power.

Key words : Atmospheric pressure, Zinc oxide etching, Butyl acetate, Zinc oxide etching, Activation energy

1. 서 론

천연에 흡아연광으로서 산출되는 산화아연(ZnO)은 아영화라 부르고, 장기간에 걸쳐 도료, 그림도구, 고무의 가류촉진 및 증량보강제, 의약, 도자기의 유액, 화장품, 인쇄잉크, 백색안료 등에 이용되어 왔다. 특히, ZnO는 독성이 없기 때문에 백색안료로서 연백제 대신에 사용되어 산화 티탄이 출현하기 전까지 백색안료의 주재료였다.

산화아연은 금속과잉형의 부정 비 산화물로 격자간 아연 또는 산소결함이 도너로서 기능을 하여 n형 반도체가 된다. n형 반도체의 표면 및 계면을 적극적으로 이용한 소자가 가스센서와 바리스터이다. 또, 산화아연은 전자-정공의 무복사적 재결합속도가 작기 때문에 광전도체, 형광체로서 뛰어난 성질을 가지고 있다. 특히, ZnO박막은 저속전자선으로 발광하는 유일한 형광체이기 때문에 주목을 받고 있다. 이렇게 산화아연은 흥미 있는 여러 가지 특징을 가지고 있기 때문에 급후, 집적화, 고기능화를 행함에 따라 새로운 기능성 재료로서 더욱더 발전이 기대가 된다.

ZnO박막은 값이 싸고, 고성능 투명전도박막으로 쉽게 되는 이유로부터 근년에 들어 ITO박막, SnO₂박막 대신에 널리 연구가 되고 있다.[1] 또, ZnO박막은 texture 구조가 비교적 용이하게 얻게 되어 고효율 박막형 태양전지의 창 재료로서 기대가 된다.[2]

근년에는 소자의 구조에서 투명 전도박막이 불가결한 각종 flat panel display나 박막 태양전지 등의 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 그러나, 투명 전도박막은 소자 적합화와 저가격화에 대한 요구가 점점 더 커져 요구되는 정막조건 및 성능이 용도에 의해 매우 다양화가 이루어지고 있다.

보통, ZnO의 패터닝은 H₃PO₄:CH₃COOH:H₂O(1:1:3)과 같은 용액에 의한 식각이 행해졌다. 또, 반응가스로는 메탄(CH₄)이나 부틸아세트산 에틸(CH₃COO-C₄H₉) 등의 유기가스를 가지고 반응성 이온식각의 가공도 보고가 되고 있다.[3] Wang은 HBr이나 HI에 의한 플라즈마 식각과 스퍼터 박막의 이방성 플라즈마 식각[4] 행했다.

본 논문에서는 진공 배기 계의 설치, 진공 라인의 유지 관리에 의한 비용이 필요 없는 본 연구팀이 개발한 대기압에서 발생하는 저온 플라즈마를 이용하여, 진공에서만 가능했던 투명전도막 ZnO박막의 식각의 가능성을 검토하고, 식각가스로서 사용된 부틸아세트산 에틸의 이성체에 의한 식각속도의 차에 관해서도 논의하였다.

2. 실 험

본 실험에서 식각에 사용한 장치는 그림 1에 나타내었다. 구조는 중심에 직경 1 mm의 금속 캐소드와 직경 5 mm의 애노드를 가지고 있다. 그 사이에 원통의 유전체가 끼워져 있다. 캐소드 전극으로서 백금(Pt)을 사용했다.

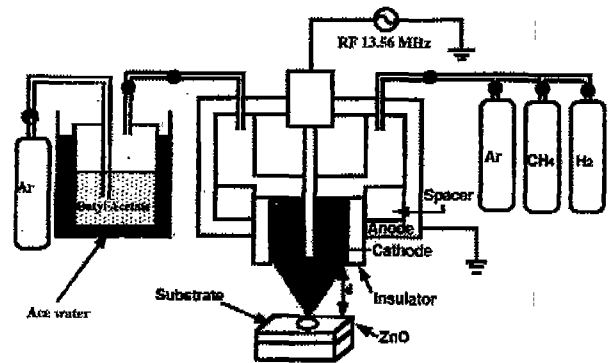


그림 1 장치도
Fig. 1 Schematic diagram of cold plasma system.

* 正 會 員 : 朝鮮大 自然大 物理化學部 助教授
** 正 會 員 : 朝鮮大 工科大 電氣工學部 教授
*** 正 會 員 : 東新大學校 電氣電子工學部 教授
接受日字 : 2001年 4月 13日
最終完了 : 2001年 12月 21日

실험조건은 플라즈마 발생원에 고주파 13.56 MHz와 출력 80-120 W을 사용했다. 가스는 주요 가스로 아르곤(Ar)을 사용하고, 여기에 식각가스로서 수소(H₂, 0-5 sccm)에 메탄(CH₄, 0.3-0.75 sccm) 또는 부틸아세트산 에틸의 이성체를 첨가했다. 플라즈마는 대기압 상태에서 총유량을 300 sccm로 하여 장치에 도입해서 발생시킨 후 시료에 조사를 했다. 시료에는 막의 두께 1700 Å, sheet 저항 20 Ω/□을 갖는 유리 위에 성막한 ZnO박막을 사용했다. 기판온도는 실온에서 35 0℃까지, 식각시간은 5분에서 30분까지 행했다. 시료는 플라즈마 출구에서 4 mm 떨어진 곳에 설치를 했다. 식각현상은 측정법을 응용한 표면형상측정기(일본진공기술, Dektak 3030)을 가지고 측정했다. 플라즈마의 상태는 발광분광관찰을 위하여 석영관 노즐로부터 1 cm의 위치에 광케이블을 설치했다. 분광기는 일본분광사제(FT-25C)와 광전자 배증관은 병송 포토닉스 사제를 사용한 과장코프(Hewlett Packard사: 54501)로 모니터를 했다. 식각 가스의 한 종류인 n-, sec-(제2), tert-(제3) 부틸아세트산 에틸의 이성체는 그림 2에 나타낸 것처럼 액체로서 온도를 일정하게 유지시켜 수송가스인 Ar으로 버블링하여 장치에 도입되게 했다.

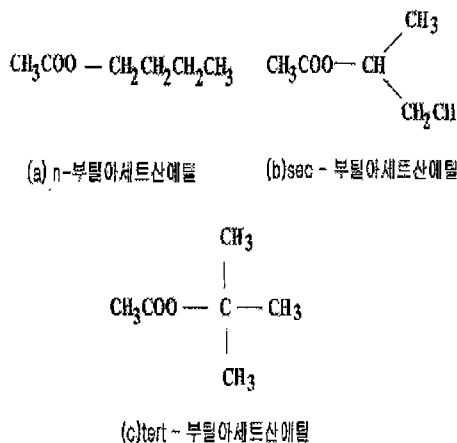


그림 2 부틸 아세트산 에틸의 이성체
Fig. 2 Isomer of butyl acetate.

3. 결과 및 고찰

rf 파워, 부틸아세트산 에틸의 이성체의 유량, 수소유량, 및 총유량을 각각 90 W, 0.6 sccm, 2 sccm, 300 sccm의 조건아래, ZnO박막은 기판온도 210℃, Ar+H₂+CH₄계에서 식각을 시도했을 때는 식각은 발생하지 않았다. 그러나, CH₄ 대신에 부틸 아세트산 에틸의 이성체를 도입했을 때는 식각이 발생한다. 식각된 표면은 오목 볼록하고 동심원 상태로 플라즈마속에 노출된 시료의 중앙부분에서 가장 많은 식각이 발생되었다. ZnO박막은 플라즈마에 노출된 부분이 활성 수소 라디칼에 의해 표면에서 반응하는 식각의 초기단계에서, ZnO박막의 색깔이 흑갈색으로 변한 것으로부터 산소가 환원되는 것을 알게 되었다. 표면에 남게 된 금속 아연은 CH*과 반응한다. 반응생성물은 증기압이 높게 되어 기판으로부터 이탈한다는 것이다. 따라서, 식각현상은 물리적 식각이 아니고, 화학적 식각이라고 생각된다.

대기압 저온 플라즈마는 그림 1에 나타낸 것처럼, 유전체(알루미나 튜브)와 노즐사이에서 발생하고, 외부로 분출하게 되었다. 플라즈마는 아르곤 가스를 사용하고, 여기에 식각가스로서 메탄(0-0.6 sccm)과 수소(0-5 sccm)을 첨가한 후, 총유량 300 sccm을 장치 내로 도입해서 캐소드에는 rf파워 90 W을 공급해서 플라즈마를 발생시킨다. 발생한 원형상태의 플라즈마는 직경 4 mm가 되었다. 발광은 400-700 nm의 범위에 걸쳐 Ar 및 N₂에 기인하는 수소의 첨가에 관계없이 명료하게 검출되었다.[5] 또, 다른 발광은 수소첨가에 의해 H α *, H β *, H γ * 등이 관찰되었다.[6] Ar 플라즈마에 수소와 메탄 첨가에 의해 발광하는 스펙트럼의 측정과장은 400-700 nm의 범위에 걸쳐 Ar*의 스펙트럼 선이 관측되었다. 그것에 의해, Ar은 플라즈마 중에 여기된다는 것을 확인하였고, 첨가가스로서 수소와 메탄 또는 이성체 n-, sec-, tert- 부틸아세트산 에틸을 도입했을 경우, 스펙트럼선 중에서 수소에 기인하는 발머 계열의 H α *(656 nm, 3d2D → 2p2p0), H β *(486 nm, 4d2D → 2p2p0), H γ *(434 nm, 5d2D → 2p2p0)과 메탄 또는 이성체의 부틸아세트산 에틸 기인하는 CH*(430 nm, A2 Δ → X2 Π)[6]과 C2*(515, 580 nm)의 스펙트럼을 각각 얻게 되었다. 메탄 대신에 도입된 이성체의 부틸아세트산 에틸은 CH*의 발광강도 메탄의 그것보다 약 2배 이상 컸다. 반응가스가 식각에 기여하는 영향을 조사하기 위해 활성종 H α *과 CH*의 발광강도를 측정했다. 조건은 rf 파워, 부틸아세트산 에틸의 이성체의 유량, 수소유량 등 총유량이 각각 90 W, 0.6 sccm, 2 sccm, 300 sccm이었다. 그 결과는 그림 3에 나타냈다. n-부틸아세트산 에틸을 보면, 유량증가에 따라 CH*의 발광강도는 상승하고, 0.6 sccm 이상에서는 감소하고 있다. 그러나, H α *의 발광강도는 역으로 유량의 상승에 대해서 감소했다. 또, 부틸아세트산 에틸의 이성체의 경우, CH*의 발광강도는 tert<sec<tert 순으로 명확하게 나타냈지만, H α *의 발광강도는 확인할 수가 없었다.

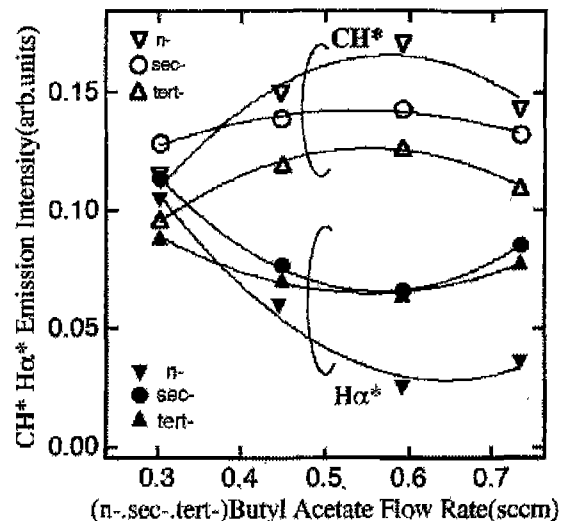


그림 3 부틸아세트산 에틸의 이성체의 유량변화에 대한 CH*과 H α *의 발광강도

Fig. 3. Relationship CH* and H α * emission intensity as functions of n-, sec-, tert-, butyl acetate flow rates.

식각시간에 대한 식각의 깊이의 의존성을 그림 4에 나타냈다. 식각시간은 0-30분간이었다.

식각시간에 의존하여 식각깊이는 증가하지만, 각각의 이성체의 부틸아세트산 에틸의 식각속도는 n-부틸아세트산 에틸이 19 Å/min, sec-부틸 아세트산 에틸이 14 Å/min, tert-부틸아세트산 에틸이 11 Å/min를 나타냈다. 이것은 CH*의 발광강도의 크기 tert-<sec-<n-의 순서와 대응되어 ZnO박막의 식각에는 CH*수가 관여되는 것이라고 생각된다.

rf 파워의 식각속도에 미치는 영향을 그림 5에 나타냈다. 식각깊이는 rf 파워증가에 비례하여 크게 되었다. 크기는 tert-부틸아세트산에틸<sec-부틸아세트산에틸<n-부틸아세트산에틸의 순으로 되어 CH*의 발광강도의 크기와 대응했다. rf 파워가 증가하면, 이온이나 전자 등이 갖는 에너지가 크게 되어, 플라즈마의 화학 활성종을 보다 더 많이 발생시키기 때문이라고 생각된다.

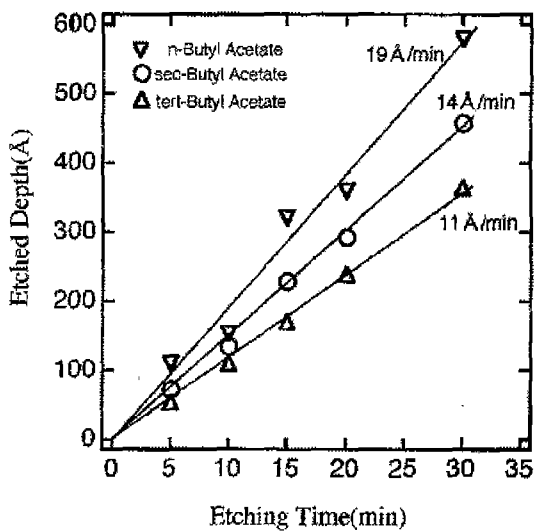


그림 4 식각시간에 대한 식각깊이
Fig. 4 Etched depth as a function of etching time.

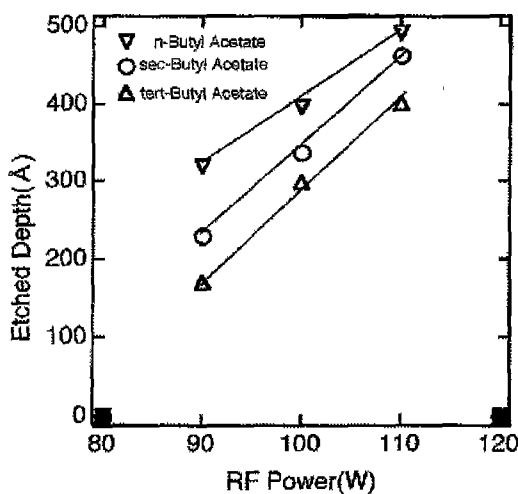


그림 5 rf 파워에 대한 식각깊이
Fig. 5 Etched depth as a function of rf power

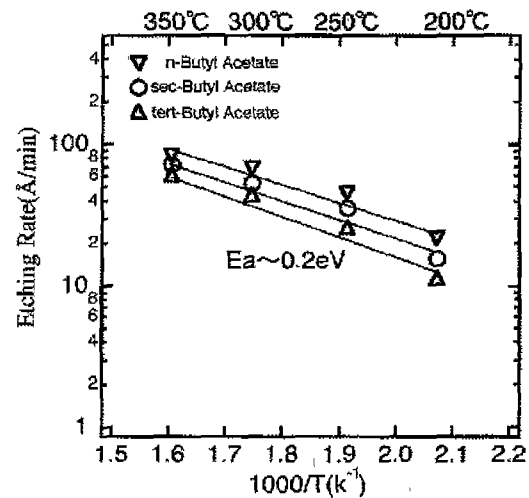


그림 6 산화아연 박막p 대한 식각속도의 Arrhenius plots 기울기로부터 계산한 활성화 에너지 Ea는 4.46Kcal/mole (0.2eV)이었다.

Fig. 6. Arrhenius plots of the etching rates of ZnO films. The activation energy Ea calculated from the slopes is 4.46Kcal/mole(0.2eV).

식각의 기판온도 의존성은 그림 6에 나타냈다. 식각은 실온에서 200°C 사이의 기판온도에서는 식각보다 아몰퍼스 카본이나 탄화수소 등의 퇴적속도가 더 빨리 발생한다고 생각되지만 본 실험에서는 확인할 수가 없었다. 그러나, 210°C 이상부터 급격하게 식각이 발생한다. 또, 식각속도도 tert-부틸아세트산 에틸<sec-부틸아세트산 에틸<n-부틸아세트산 에틸의 순으로 되어, CH*의 발광강도의 크기와 대응했다. 기판온도의 상승에 따라 식각깊이는 증가하여 기판표면과 플라즈마종의 화학 활성종과의 반응하기 쉽게 되어 식각속도는 크게 되었다고 생각된다.

또, 210-350°C의 온도범위에서 Arrhenius plots로부터 유도한 활성화 에너지는 0.2 eV를 얻게 되었다. 이것은 보통 발생하는 화학반응보다 작고, 생성물의 이탈 에너지가 된다.[7]

4. 결 론

ZnO박막의 식각은 대기압에서 이성체의 부틸아세트산 에틸의 도입에 의해 기판온도 210°C 이상에서부터 식각속도 19 Å/min로서 플라즈마 식각이 가능하였다. 이성체의 부틸아세트산 에틸에 의한 식각속도 크기는 CH*의 발광강도의 크기에 따라 식각시간, 기판온도, rf 파워, 활성화 에너지 등이 tert-부틸아세트산 에틸 <sec-부틸아세트산 에틸 <n-부틸아세트산 에틸의 순서로 대응되었다. rf 파워 110 W에서 n-부틸아세트산 에틸로 식각한 경우, 210-350°C의 온도범위에서 Arrhenius plots로부터 유도한 활성화에너지는 0.2 eV가 되었다.이것은 생성물의 이탈 에너지로서 보통 발생하는 화학 반응보다 작았다.

감사의 글

본 논문은 2000년도 조선대학교 교내 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음.

참고 문헌

- [1] T. Minami, H. Nanto, and S. Tanaka, "Highly Conducting and Transparent SnO₂ Thin Films Prepared by RF magnetron Sputtering on Low-Temperature Substrates", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 24, No. 3, pp. L287-L289, 1988.
- [2] T. Nakata, Y. Okubo and A. Kunioka, "Effect of Water Vapor on the Growth of Textured ZnO-Based Films for Solar Cells by DC-Magnetron Sputtering", Jpn. J. Appl. Phys, Vol. 30, No. 12A, pp. 3344-3348, 1992.
- [3] T. Miyata, T. Minami, H. Sato and S. Takata, "Reactive Ion Etching using Electron Cyclotron resonance Hydrogen Plasma with n-Butyl Acetate Reactive Gas", Jpn. J. Appl. Phys, Vol. 31, No. 3, pp. 932-937, 1992.
- [4] G. D. Swanson, T. Tamagawa and D. L. Polla, "Anisotropic Plasma Etching of Sputtered Zinc Oxide", J. Electrochem. Soc, Vol. 137, No. 7, pp. 2982-2984, 1990.
- [5] Bong-Ju Lee, Yukihiro Kusano, Nobuko Kato, Kazuo Naito, Takao Horiuchi and Hideomi Koinuma, "Oxygen Plasma Treatment of Rubber Surface by the Atmospheric Pressure Cold Plasma Torch", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36, No. 5A, pp. L2888-L2891, 1997.
- [6] K. J. Clay, S. P. Speakman, G. A. J. Amaratunga and S. R. P. Silva, "Characterization of a-C:H:N deposition from CH₄/N₂ rf Plasma using Optical emission Spectroscopy", J. Appl. Phys, Vol. 79, No. 9, pp. 7227-7233, 1996.
- [7] M. Mohri, H. Kakinuma, M. Sakamoto and H. Sawai, "Plasma Etching of ITO Thin Films Using a CH₄/H₂ gas Mixture", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 29, No. 10, pp. L1932-L1935, 1990.

저자 소개



이봉주 (李奉柱)

1961년 1월 19일생. 1986년 조선대 물리학과 졸업. 1994년 일본 게이오대학 대학원 응용화학 졸업(석사). 1997년 동경공업대학 대학원 재료과학 졸업(이학박사). 1997년 9월~2000년 3월 일본 학술진흥회 특별연구원. 1999년 11월~2000년 3월 동경대학 대학원 외국인 객원연구원. 2000년 3월~2001년 2월 조선대 자연대 기초과학연구소 전임연구원. 2001년 2월~2002년 1월, 현재 조선대 자연대 물리화학부 겸임조교수

Tel : 062-230-7971

Fax : 062-234-4326

E-mail : bjlee@mail.chosun.ac.kr



정헌상 (鄭憲相)

1939년 8월 31일생. 1964년 조선대 전기공학과 졸업. 1968년 조선대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1992년 숭실대 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1982년 9월~1983년 3월 미국 San Diego State Univ. 객원교수. 1996년 2월~1996년 8월 Univ. of Delaware 객원교수. 2002년 현재 조선대 공과대 전기공학과 교수, 대학원장

Tel : 062-230-7022, 6400

Fax : 062-234-6037

E-mail : hschung@mail.chosun.ac.kr



이경섭 (李景燮)

1976~1991 : 조선대학교 전기공학과(공학사, 공학석사, 공학박사). 1994~1995 : 동경공업대학 전자물리공학과(객원연구원). 1993~2002 : 한국조명·전기설비학회 광주·전남지부(이사), 2000~2001 : 대한전기학회(학술위원). 1988~2002 : 現 동신대학교 전기전자공학부(전임강사, 조교수, 부교수, 現교수).