

論文2002-39SD-8-2

대기압 저온 플라즈마에 의한 ITO(Indium Tin Oxide)박막 식각의 수소(H₂)효과

(Effect of Hydrogen in ITO(Indium Tin Oxide) Thin Films Etching by Low Temperature Plasma at Atmospheric Pressure)

李 奉 柱 *

(Bong Ju lee)

요 약

산화인듐(ITO)박막은 대기압 저온 플라즈마에 의해 식각이 가능하다는 것을 확인했다. 식각은 수소유량 4 sccm에서 가장 깊게 발생하여, 120 Å/min를 나타내었다. 식각속도는 H α *의 발광강도와 대응하였다. ITO 박막의 식각 메커니즘은 H α *에 의해 환원이 된후, 남게 된 금속 화합물은 CH*과 반응하여 기판으로부터 이탈한다고 생각된다. 식각은 식각시간 50초 이상에서부터, 기판온도145℃ 이상부터 발생하기 시작하였다. 활성화 에너지는 Arrhenius plots으로부터 0.16eV(3.75Kcal/mole)를 얻었다

Abstract

It is confirmed that the ITO(Indium Tin Oxide) thin films can be etched by low-temperature plasma at atmospheric pressure. The etching happened deepest at a hydrogen flow rate of 4 sccm, and the etch rate was 120 Å/min. The etching speed corresponded to the H α * emission intensity. The etching mechanism of the ITO thin films is as follows; thin films were reduced by H α *, and the metal compound residues were detached from the substrate by reacting on the CH*. The etching was started after etching time of initial 50 sec and above the threshold temperature of 145 °C. The activation energy of 0.16 eV(3.75 Kcal/mole) was obtained from the Arrhenius plots.

Key Words : low temperature plasma, ITO(Indium Tin Oxide), atmospheric pressure, plasma etching, optical emission.

I. 서 론

최근에 광전자공학의 급격한 진보에 의해 투명전도 박막의 수요는 점점 증가하여 가공성이나 특성상의 우수성 때문에 주석을 도핑한 산화인듐(Indium Tin

Oxide; ITO) 박막이 주로 사용되고 있다. ITO 박막은 수 백 nm의 두께로 90 % 이상의 가시광 투과율과 10 Ω/\square 이하의 시트 저항 값을 갖는 투명전도박막이기 때문에 액정 표시 소자등의 평면화면표시장치, 조광유리, 태양전지 등의 투명전극으로서 폭넓게 실용화가 되었다. 또, 전도전자가 고밀도로 존재하는 것에 의해 근적외선에서부터 적외선광까지 파장영역에 걸쳐서 플라즈마 진동에 의해 반사율이 크기 때문에 고가시광 투과율과 고적외선 반사율을 합해진 열선반사유리, 대전방지막, 전자과 차단유리등에 응용도 기대되고 있다.

* 正會員, 朝鮮大學校 物理化學部

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

接受日字:2002年1月22日, 수정완료일:2002年6月25日

그러나, 투명전도박막은 최근 재료의 발달과 그것에 의해 지탱되는 전자기기의 고성능화와 함께 요구사항도 점점 더 커지고 있다. 특히 ITO 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 장치개발, 4) 성막속도의 고속화 등의 과제를 해결해야 하는 것이 필요하다.

본 연구에서 언급되는 2)의 ITO 박막의 패터닝을 위한 식각 방법으로서 종래의 HCl-FeCl₃를 식각종으로 하는 습식 식각법이 사용되었다. 그러나 ITO박막은 다원자 계로 인하여 식각 후에 찌꺼기 등이 발생하는 결과를 가져왔다. 또 패턴의 미세화나 패턴형성에 있어서 제어성이 요구되어 건식 식각법이 요구되었다. 건식 식각법에는 플라즈마법^[1], ECR법^[2], ICP법^[3], 반응성 이온빔 식각법(RIEB)법^[4] 등이 있다. 사용되는 식각종으로서, HCl₄, HI₅와 같은 할로젠가스와 CH₄-H₂^[6,7], C₂H₆O^[8] 과 같은 유기계 가스 등을 사용한다.

통상 플라즈마 식각은 저압(0.1~수 Torr)의 용기 안에서 이루어져 진공계를 필요로 한다. 그러나 본 연구에서는 진공계가 필요 없고 동시에 대기압에서도 저온 플라즈마가 발생 가능한 플라즈마^[9]를 이용하여, 투명전도막 ITO의 식각을 검토하고, H₂의 유량증가에 대한 식각속도의 변화 등에 관해서도 논의하였다.

II. 실험

본 실험에서는 식각에 사용한 대기압 저온 플라즈마 장치는 그림 1에 나타내었다. 구조는 중심에 직경 1 mm의 침상의 금속캐소드와 표면을 유전체로 피복한 동심원상의 직경 5 mm의 애노드를 가지고 있다. 캐소드 전극으로서 백금(Pt)을 사용했다.

실험은 플라즈마 발생 원에 고주파 13.56 MHz와 출력 70 W을 사용했다. 플라즈마는 아르곤 가스를 사용하고, 여기에 식각가스로서 메탄(0.6 sccm)과 수소(0-5 sccm)을 첨가한 후, 총 유량 300 sccm을 장치 내로 도입해서 플라즈마를 발생시킨 후 시료에 조사를 했다. 시료에는 막두께 1000 Å, 시트저항 8Ω/□을 갖는 유리 위에 성막한 ITO박막(일본)-(주)ASAHI GLASS 마그네트론 스퍼터링으로 제작)을 사용했다. 기판온도는 실온에서 255℃까지, 식각시간은 5분간 행했다. 시료는

플라즈마 출구에서 3mm 떨어진 곳에 설치했다. 식각형상은 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 병송포토닉스사의 파장코프(Hewlett Packard 사:54501)로 모니터를 했다.

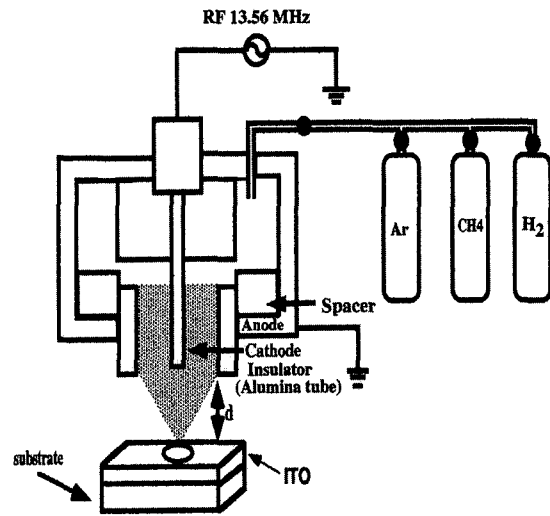


그림 1. 실험장치도

Fig. 1. Schematic diagram of cold plasma torch system.

III. 결과 및 고찰

대기압 저온 플라즈마는 그림 1에 나타낸 것처럼 전극간에 인가된 고주파에 의해 유전체(알루미나 튜브)와 금속 캐소드 사이에서 발생하고, 외부로 분출하게 되었다. 플라즈마는 아르곤 가스를 사용하고 여기에 식각가스로서 메탄(0.6 sccm)과 수소(0-5 sccm)를 첨가한 후, 총유량 300 sccm을 장치 내로 도입해서 캐소드에 rf파워 70 W을 공급해서 플라즈마를 발생시킨다. 발생한 빔상의 플라즈마는 직경 4 mm가 되었다.

그림 2에는 수소유량에 대한 식각깊이 의존성을 나타내었다. 실험은 rf 파워, 수소유량, 메탄유량, 기판온도, 식각시간, 아르곤 유량을 포함한 총유량 등이 각각 70 W, 0-5 sccm, 0.6 sccm, 185 °C, 5분, 300 sccm의 조건에서 하였다. 그림을 보면 수소유량이 0 sccm 일 경우, ITO 박막의 식각이 이루어지지 않았으나 수소유량을 1 sccm이상으로 증가시킬 경우, 식각이 발생하

기 시작하여 4 sccm에서 120 Å/min의 최대식각 속도를 나타내었음을 알 수 있다. 수소 0 sccm에서는 플라즈마 중의 메탄 분해에 의해 기판에는 단단하지 않는 아몰퍼스카본 등이 증착되었다는 것을 라만측정에 의해 확인되었다. ITO박막의 식각발생은 플라즈마 중의 H α *에 의해 환원이 먼저 발생하여, 기판 표면은 환원이 된 금속(Sn, In)이 많이 남게 된다. 여기에 탄화수소가 포함된 플라즈마에서 식각중인 CH*(메탄 라지컬)이 주석이나 인듐과 반응하여 증기압이 높은 유기 금속 화합물(Sn(CH₃)₄, In(CH₃)_x)을 형성하고 이 화합물이 기판으로부터 이탈하기때문에 식각이 발생한다고 생각된다. 또한, 수소유량 증가가 4 sccm를 넘으면 환원이 된 금속이 감소되기 때문에 식각이 감소한다고 생각된다. 또한 본 장치에 의해 발생하는 식각은 H⁺의 양이온에 의한 물리적 현상인 스퍼터링 현상이 없이, 화학적 현상인 화학반응에 의해 발생된다고 생각된다.

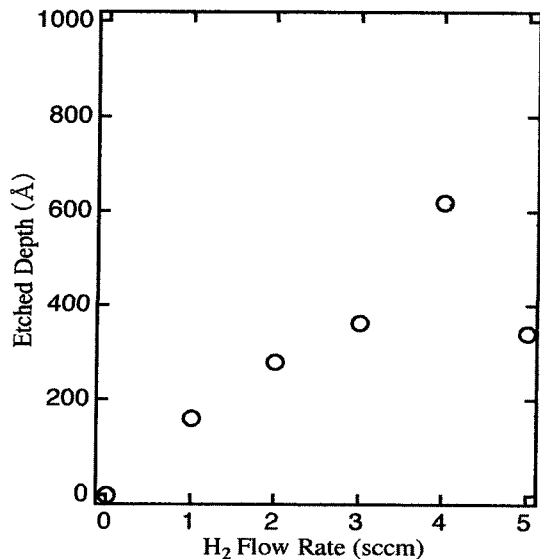


그림 2. 수소유량에 대한 식각깊이
Fig. 2. Etched depth as a function of H₂ flow rate.

발광은 400 nm-700 nm의 범위에 걸쳐 Ar 및 N₂에 기인하는 수소의 첨가에 관계없이 명료하게 검출되었다.^[10] 그것에 의해, Ar은 플라즈마 중에 여기 된다는 것을 확인하였고, 첨가가스로서 수소와 메탄을 도입했을 경우 수소에 기인하는 H α * (656nm, 3d²D→2p²p⁰), H β * (486nm, 4d²D→2p²p⁰), H γ * (434nm, 5d²D→2p²p⁰) 등이 관찰되었다.^[11] 또, 메탄에 기인하는 CH*(430 nm,

A² Δ →X²II)^[11]과 C₂* (515, 580 nm)의 스펙트럼도 얻게 되었다.

H α *이 식각에 기여하는 영향을 조사하기 위해서 메탄유량을 0.6 sccm으로 고정한 후, 수소유량 증가에 대하여 H α *의 발광강도를 그림 3에 나타내었다. 실험은 rf파워, 수소유량, 메탄유량, 아르곤 유량을 포함한 총유량 등이 각각 70 W, 0-5 sccm, 0.6 sccm, 300 sccm의 조건에서 하였다. 그림을 보면 수소유량의 증가에 따라 H α *의 발광강도는 증가하다가 수소유량이 4 sccm 이상부터는 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 수소유량이 4 sccm 이상이 되면 기판표면에서 ITO의 환원이 감소함을 의미하며, 그림2의 수소유량 변화에 대한 식각깊이 특성과 일치한다. 수소유량이 4 sccm 이상일 경우에 나타나는 H α *의 발광강도 감소는 플라즈마가 불안정하였기 때문이며, 이에 대한 원인은 현재까지 명확하지 않다.

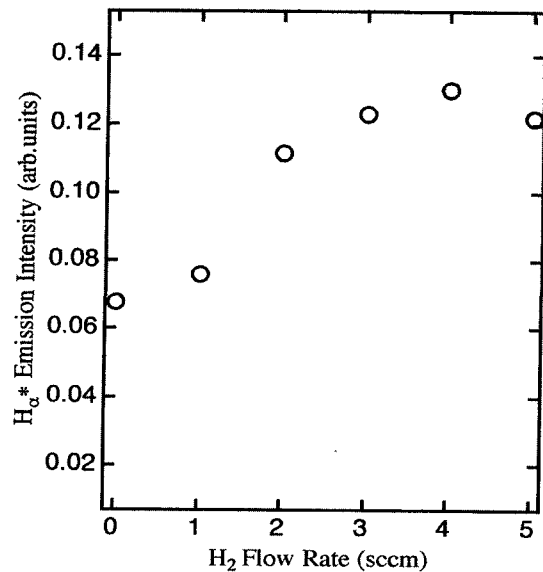


그림 3. 수소유량에 대한 H α * 라지컬의 발광강도
Fig. 3. H α * emission intensity as a function H₂ flow rate.

식각시간에 대한 식각깊이 의존성을 그림 4에 나타내었다. 실험은 rf파워, 수소유량, 메탄유량, 기판온도, 식각시간, 아르곤 유량을 포함한 총유량 등이 각각 70 W, 5 sccm, 0.6 sccm, 185°C, 0-5분, 300 sccm의 조건에서 하였다. 그림을 보면, 식각시간이 짧은 50초 이하에서는 식각이 발생하지 않았다. 그러나 50초 이상에서

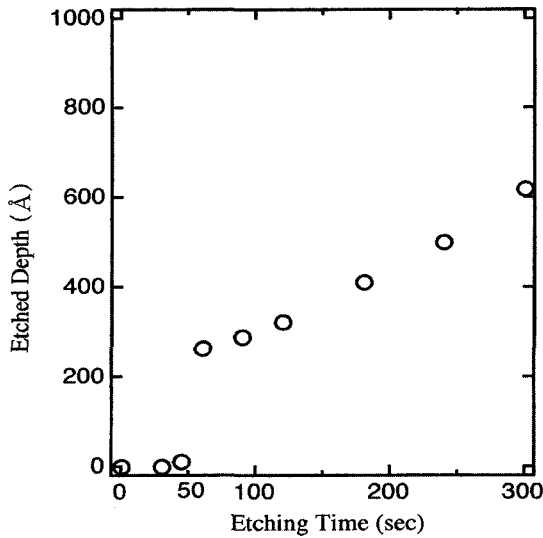


그림 4. 식각시간에 대한 식각깊이
Fig. 4. Etched depth as a function of time.

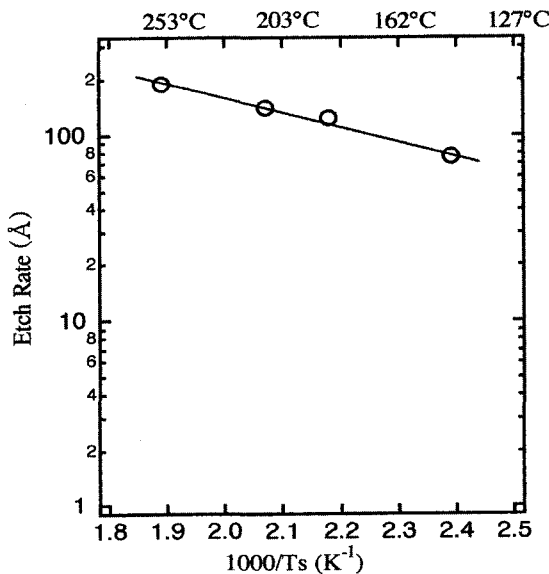


그림 5. 기판온도에 대한 ITO 박막의 식각속도
기울기로부터 활성화에너지(Ea)는 0.16 eV
(3.57 Kcal/mole)이었다.
Fig. 5. Arrhenius plots from the etch rate of ITO
films.
The activation energy Ea calculated from
the slopes is 0.16 eV(3.57 Kcal/mole).

부터는 시간이 증가함에 따라 식각깊이는 증가했다는 것을 알았다. 이것에 의해 ITO 식각 메커니즘은 기판인 ITO 표면이 플라즈마중의 H_a*에 의해 산소가 환원이 되는데 시간이 필요하고, 금속이 많게 된 기판은

CH*과 반응해서 기판으로부터 이탈한다는 것에 의해 ITO 박막은 식각이 발생한다고 생각된다.

식각의 기판온도 의존성은 그림 5에 나타내었다. 실험은 rf파워, 수소유량, 메탄유량, 식각시간, 기판온도, 아르곤 유량을 포함한 총유량 등이 각각 70 W, 5 sccm, 0.6 sccm, 5분, 0-260°C, 300 sccm의 조건에서 하였다. 실온에서 140°C 사이의 기판온도에서 식각은 식각보다 이물퍼스 카본이나 탄화수소 등의 증착속도가 더 빨리 발생한다^[6]고 생각되어 확인할 수가 없었다. 그러나 145°C 이상부터 급격하게 식각이 발생했다. 기판온도의 상승에 따라 식각깊이의 증가는 기판표면과 플라즈마중의 화학 활성종이 반응하기 쉽게 되었기 때문이다. Arrhenius plots으로부터 구하여진 활성화 에너지는 0.16 eV(3.75Kcal/mole)이었다. 이것은 보통 발생하는 화학반응보다 작고, 생성물의 이탈 에너지가 된다.^[6]

IV. 결 론

산화인듐(ITO)박막은 대기압 저온 플라즈마에 의해 식각이 가능하다는 것을 확인했다. 기판에는 수소유량을 증가시켜 1 sccm이상부터 식각은 발생하여 4 sccm에서 가장 깊게 발생하였다. 최대속도는 120 Å/min를 나타내었다. 수소유량의 증가에 따라 H_a*의 발광강도는 증가하였고 기판표면에서 환원을 많이 발생시킨다. 4 sccm 이상에서는 플라즈마가 불안정하게 되어 발광강도는 오히려 감소하였고 이는 수소유량에 대한 식각깊이 특성과 일치한다. 식각시간이 50초 이상에서부터 식각일어나기 시작했다. ITO 식각은 기판인 ITO 표면이 플라즈마중의 H_a*에 의해 산소가 환원이 되는데 시간이 필요하고, 금속이 많게 된 기판은 CH*과 반응해서 기판으로부터 이탈한다는 메커니즘이 발생한다는 것을 알았다. 기판온도 145°C 이상부터 식각은 급격하게 발생하고 기판표면과 플라즈마중의 화학 활성종과의 반응하기 쉽게 되어 식각속도는 크게 되었다. 또 활성화 에너지는 Arrhenius plots으로부터 0.16eV(3.75Kcal/mole)를 얻게 되었다.

참 고 문 헌

[1] C. T. Hsu, J. W. Li, C. H. Liu, Y. K. Su, T. S. Wu and M. Yokoyama, "High luminous

- efficiency thin-film electroluminescent devices with low resistivity insulating materials", J. Appl. Phys. Vol. 71, No. 3, pp. 1509~1512, 1992.
- [2] J. W. Li, Y. K. Su and M. Yokoyama, "The constructions and optical characteristics of multi-color or full-color ACTFEL display devices", J. Electro. Mater. Vol. 21, No. 6, pp. 659~665, 1992.
- [3] C. T. Hsu, Y.J. Liu, J. W. Li, Y. K. Su and M. Yokoyama, "Crystallinity of ZnS:Tb,F thin films and characteristics of green-color thin-film electroluminescent devices by rf-magnetron sputtering", J. Appl. Phys, Vol. 72, No. 10, pp. 4655~4659, 1992.
- [4] R. J. Saia, R. F. Kwasnick and C. Y. Wei, "Selective reactive ion etching of Indium-Tin Oxide in Hydrocarbon gas mixture", J. Electrochem. Sci. Vol. 138, No. 2, pp. 493~496, 1991.
- [5] Z. Calahorra, E. Minami, R. M. White and R. S. Muller, "Reactive ion etching of Indium-Tin Oxide films", J. Electrochem. Sci. Vol. 136, No. 6, pp. 1839~1840, 1989.
- [6] 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.
- [7] I. Adesida, D. G. Balleger, J. W. Seo, A. Ketterson, H. Chang and K. Y. Cheng, "Etching of Indium Tin Oxide in Methane/hydrogen plasma", J. Vac. Sci. & Technol. B9, No. 6, pp. 3551~3554, 1991.
- [8] C. Haag and H. Suhr, "Etching of metal by means of organic radical", Plasma Chem. Plasma pressing. Vol. 6, No. 3, pp. 197~203, 1986.
- [9] H. Koinuma, H. Ohkubo, T. Hashimoto, K. Inomata, T. Shirashi, A. Miyayaga and S. Hayashi, "Development and application of microbeam plasma generator", Appl. Phys. Lett. Vol. 60, No. 7, pp. 816~817, 1992.
- [10] 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.
- [11] 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 Optics emission Spectroscopy", J. Appl. Phys. Vol. 79, No. 9, pp. 7227~7233, 1996.

 저 자 소 개



李奉柱(正會員)

1961년 1월 19일생. 1986년 조선대학교 자연과학대학 물리학과(학사) 졸업. 1994년 일본 게이오 대학 대학원 응용과학 졸업(공학석사). 1997년 동경공업대학 대학원 재료과학 졸업(이학박사). 1997년 9월~2000년 3월 일본학술진흥회 특별연구원. 1999년 11월~2000년 3월 동경대학교 대학원 외국인 객원연구원. 2000년 3월~2001년 2월 조선대학교 자연과학대학 기초과학연구소 전임연구원. 2001년 3월~2002년 6월. 현재 조선대학교 자연과학대학 물리화학부 겸임조교수