[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 16, No. 3 (2006)

Dewetting된 Pt Islands를 Etch Mask로 사용한 GaN 나노구조 제작

김택승 • 이지면†
순천대학교 재료금속공학과

Fabrication of Nanostructures by Dry Etching Using Dewetted Pt Islands as Etch-masks

Taek-Seung Kim and Ji-Myon Lee†
Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Sunchon National University

(2005년 12월 22일 받음, 2006년 2월 22일 최종수정본 받음)

Abstract A method for fabrication of nano-scale GaN structure by inductively coupled plasma etching is proposed, exploiting a thermal dewetting of Pt thin film as an etch mask. The nano-scale Pt metal islands were formed by the dewetting of 2-dimensional film on SiO_2 dielectric materials during rapid thermal annealing process. For the case of 30 nm thick Pt films, pattern formation and dewetting was initiated at temperatures greater 600°C. Controlling the annealing temperature and time as well as the thickness of the Pt metal film affected the size and density of Pt islands. The activation energy for the formation of Pt metal island was calculated to be 23.2 KJ/mole. The islands show good resistance to dry etching by a CF_4 based plasma for dielectric etching indicating that the metal islands produced by dewetting are suitable for use as an etch mask in the fabrication of nano-scale structures.

Key words Nanostructure, dewetting, thermal annealing, Pt, GaN.

1. 서 론

양자점 레이저 다이오드와 포토닉 밴드갭을 사용한 도파관 등과 같은 저차원 반도체 나노 구조는 광전자 소자에 대한 응용성으로 많은 주목을 받고 있다. 나노 구조를 제작하는 기술은 top-down과 bottom-up기술로 구분된다. Bottom-up 기술은 Self-assembly 기술을 이용한 성장의 정교한 조절을 통하여 이루어지는데, 장점으로서는 진식식각으로 야기될 수 있는 데미지에서 자유로운 점이고 단점으로는 나노구조의 정렬과 크기 조절이 어렵다는 점이다. 이에 반하여 top-down 방식은 진식식각 기술과[1] 결합된 전자빔 리소그래피를 사용하는데 패턴 사이즈와 구조배열의 조절 능력이 상전이나, 고가의 장비로 인한 단점과 낮은 throughput이라는 단점을 가진다. 이에 따라 몇몇 연구자들은 전자빔 리소그래피의 사용을 피하는 다른 방법을 연구하였으며, 특히 진식식각을 위한 저절한 패터닝 방법과 mask로써 colloid 입자[2] 혹은 aerosol 입자들[3] 제안하였다. 그러나 이러한 입자들을 이용한 mask의 문제는 진식식각에 대해 낮은 저항성을 나타낸다는 것이며, 특히 강한 결합력을 가진 GaN와 같은 재료들의 경우 더욱 큰 문제를 야기할 수 있다. 이러한 관점에서 준안정의 금속박막의 dewetting에[4] 관하여 관심이 집중되고 있다. 유전체 기판위에 증착된 평면 박막은 일반적으로 열역학적으로 불안정한 상태이고 열처리하면 dewetting현상에[5] 의하여 거칠게 된다. 만약 박막의 표면에너지 가 금속-기판 계면에너지와 기판의 표면에너지의 합보다 더 커지게 되면, 전체 에너지를 낮추기 위해 dewet된다.[6] 처음에는 연속적이던 박막의 dewetting은 불균일한 hole 핵생성과 성장 또는 spinodal dewetting에[7] 의하여 발생한다고 알려지고 있다.

본 논문에서는 열처리에 의한 박막의 dewetting을 통한 나노미터 스케일의 고밀도 금속 islands의 형성에 관하여 보고하고자 한다. 또한 SiO_2위에 Pt박막의 dewetting으로 형성된 Pt islands을 etch mask로 사용하여 유도결합 플라즈마 식각방법에 의한 새로운 나노스케일 GaN구조 제조 방법을 제시하고자 한다.

2. 실험 방법

실험 과정을 Fig. 1에서 나타내었다. 1 μm두께의 undoped

†E-Mail : jimlee@sunchon.ac.kr

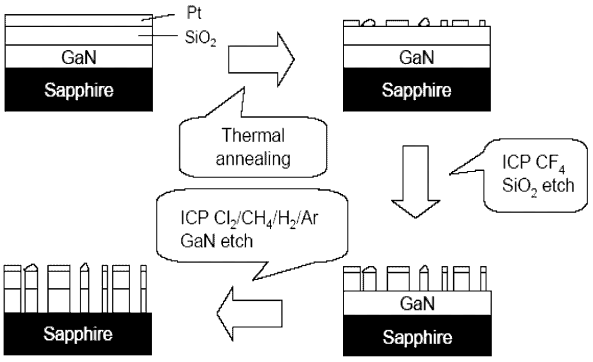

Fig. 1. Experimental procedure with process sequence.

GaN샘플은 Trimethyl gallium (TMGa)와 NH_3를 원료가스로 사용하여 유기화학 기상증착법에 의해 사파이어 기판에 성장되었다. GaN샘플은 성장 직후 플라즈마 증진 화학 기상증착법 증착실에 옮겨진 후 SiH_4와 N_2O를 사용하여 GaN 표면위에 SiO_2를 증착하였다. 표준세정 공정 후에 전자빔증착방법을 사용하여 각각 3, 15, 30 nm 두께의 Pt박막을 증착하였다. 그 샘플들을 500 K에서 1173 K까지 급속 열처리 시스템을 사용하여 열처리하였으며 금속 dewetting의 열역학적 및 동역학적 특성을 조사하기 위하여 열처리시간을 1분에서 6분까지 변화시켰다. 열처리 전과 후, SiO_2 etching 후, 그리고 GaN etching 후의 샘플표면을 AFM을 사용하여 각각 분석하였다. SiO_2막의 건식식각 특성을 조사하기 위하여 유도결합된 CF_4, CF_4/H_2, CF_4/Ar 플라즈마를 각각 사용하여 식각에 의한 morphology 특성을 살펴보았으며, 그 후 GaN막은 Pt/SiO_2를 etch mask로 사용하여 대기와의 접촉 없이 $Cl_2/CH_4/H_2/Ar$ 플라즈마를 etchant gas로 사용하여 식각되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 3 nm 두께의 Pt Annealing

Fig. 2는 SiO_2에 증착된 Pt(3 nm)의 표면조직 AFM이미지를 보여주고 있다. 500 K 미만의 온도에서 1분간 열처리된 시편은 as-deposit (Fig. 2(a)) 상태의 막과 대체로 유사한, 특징 없는 featureless 표면을 나타내었다.(Fig. 2(b)) 500 K 온도에서 열처리된 시편의 연속적인 Pt막의 조직은 점점 거칠어지기 시작하여 roughness가 상당히 증가되었음을 AFM으로 정확히 측정되었다. 즉, 573 K로 온도가 증가되면 연속적인 막이 dewet되기 시작하여, Fig. 2(c)에서 보여 진 것처럼 막의 거침이 상당히 증가하고 island가 부분적으로 연결된 패턴구조가 나타났다. 이러한 결과는 Pt막의 표면에너지가 약 1800 mN/m이고[8] 그것은 SiO_2막보다[9] 매우 높아 열처리에 의해 Pt박막은 dewetting된다는 참고문헌 (6)의 결과와 잘 일치한다. Fig. 2(d)에 나타낸 것과 같이 673 K의 상당히 높은 온도에서는 Pt islands는 더 큰 타원형 형태를 보여주고 있으며, 이러한 형태는 에너지적으로 안정한 상태를 이루기 위하여 Pt원자들이 스스로 배열되는 것으로 생각된다. 773 K

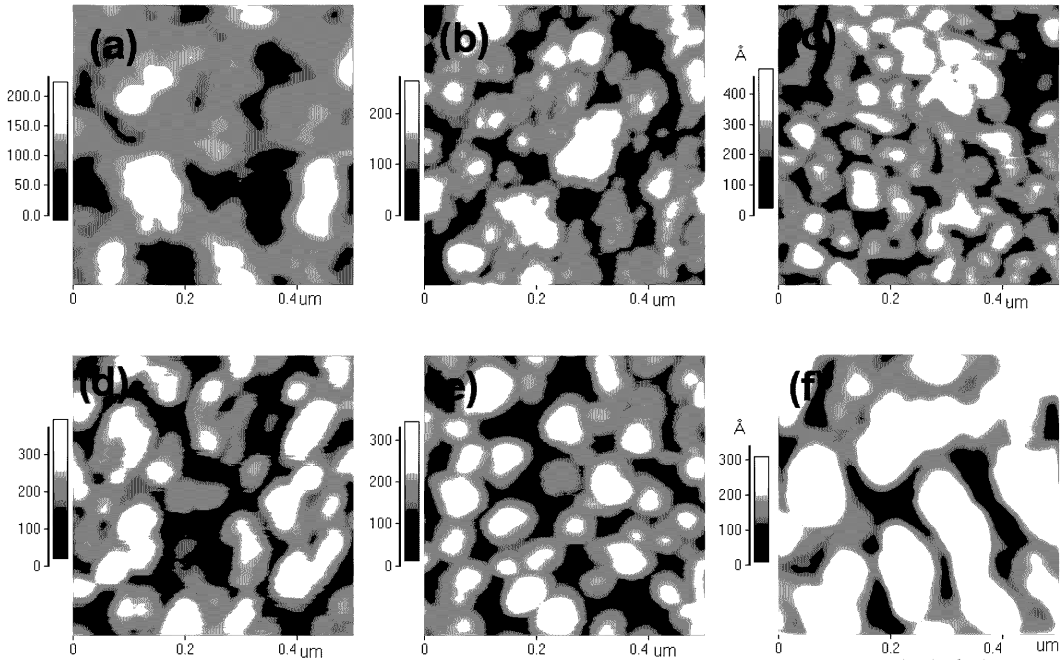

Fig. 2. Surface morphologies of Pt (3 nm) on SiO_2 with (a) as-deposited and annealed at temperatures of (b) 500 K, (c) 573 K, (d) 673 K, (e) 773 K for 1 min, and (f) 773 K for 3 min.

에서는 dewetting과정이 거의 완료 되어, 기판 표면일부분이 대기에 드러나는 것을 Fig. 2(e)로부터 알 수 있다. 형성된 Pt islands의 평균 높이, 크기, 밀도는 각각 20 nm, 60 nm, $2\times10^{10}/cm^2$로 측정되었는데, 이러한 결과는 Hu 등의 이온빔 조사에 의한 Pt 패턴의 lateral크기에 비해 좀 더 큰 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 이온빔 조사에 의한 island형성에는 필연적으로 표면으로부터의 Pt원자의 탈착이 발생하기 때문인 것으로 생각된다. 비록 열처리 한 표면으로부터 Pt원자가 증발 할 지라도, 귀금속(noble metal)인 Pt의 전체 증발률은 Pt의 낮은 증기압 때문에 무시할 정도이기 때문에 island의 크기는 열처리 방법에 의한 island가 이온빔 조사 방법에 의한 island의 크기에 비해 증가하는 것으로 생각된다.

773 K에서 3분간 열처리 되었을 때 Pt의 표면을 Fig. 2(f)에 나타내었다. Fig. 2(f)에 나타낸 것처럼 열처리 시간이 길어짐에 따라 각각의 island는 서로 coalescence를 이루어 그 크기가 오히려 증가 되었다. 이러한 결과는 에너지적으로 안정해 지기 위해 Pt원자의 island간 확산에 의한 것으로 사료된다.

3.2 15 nm두께 Pt Annealing

Fig. 3은 SiO_2에 증착된 Pt(15 nm)의 표면조직의 AFM 이미지를(3×3 μm) 보여주고 있다. 873 K 이하의 온도에서는 as-deposit 시편의 표면과 유사하게 본래의 평범한 조직을 나타내었으나,(Fig. 3(a)) 873 K에서 annealing된 Pt막은 거칠어지기 시작하고 2-dimensional 박막이 dewet되기 시작함을 AFM image를 통하여 알 수 있다. 그러나 dewet된 구조는 완전히 고립 되어 있지 않고 Fig. 3(c)와 같이 부분적으로 결합되어 있다. 온도를 증가시켜 1073 K에서 annealing된 시편은 dewet공정이 상당부분 진행되어, 각각 고립된 Pt islands를 Fig. 3(d)에서처럼 구별 할 수 있다. 또한 온도를 더욱 증가시키면 Pt islands의 조직은 더 이상 변화되지 않음을 Fig. 3(e)을 통하여 알 수 있다.

이때, Pt islands의 평균 높이, 크기, 밀도는 각각 75 nm, 250 nm, $2\times10^9/cm^2$으로 측정되었으며, 특히 평균크기의 표준편차가 Fig. 3(f)에서 보여 진 것처럼 10% 이하로 측정되었다.

3.3 30 nm두께 Pt Annealing

Fig. 4는 SiO_2에 증착된 Pt(30 nm)의 표면조직의 AFM 이미지이다. 873 K 이하의 온도에서 annealing된 박막의 표면은 이전 결과들처럼 as-deposit 박막의 표면과동일한 특성을 나타내었다.(Fig. 4(a)) 그러나 873 K 이상의 온도에서 annealing된 시편의 표면조직은 독특하게 바뀌었다. Fig. 2(c)와 Fig. 3(c)에 나타낸 것처럼 얇은 두께의 Pt island는 상호 연결된 hole 혹은 crater 등으로 둘러싸여져서 isolate되었지만, Fig. 4(c)와 같이 30 nm두께의 Pt의 경우, 오히려 hole 혹은 crater 등이 상호 연결된 Pt island에 의해 고립된 것을 알 수 있다. 이러한 두꺼운 Pt의 Swiss-cheese-like 조직은 이온 빔 조사 방법을 사용한 Hu 등의[10] 결과와 유사한 결과로 30 nm 박막의

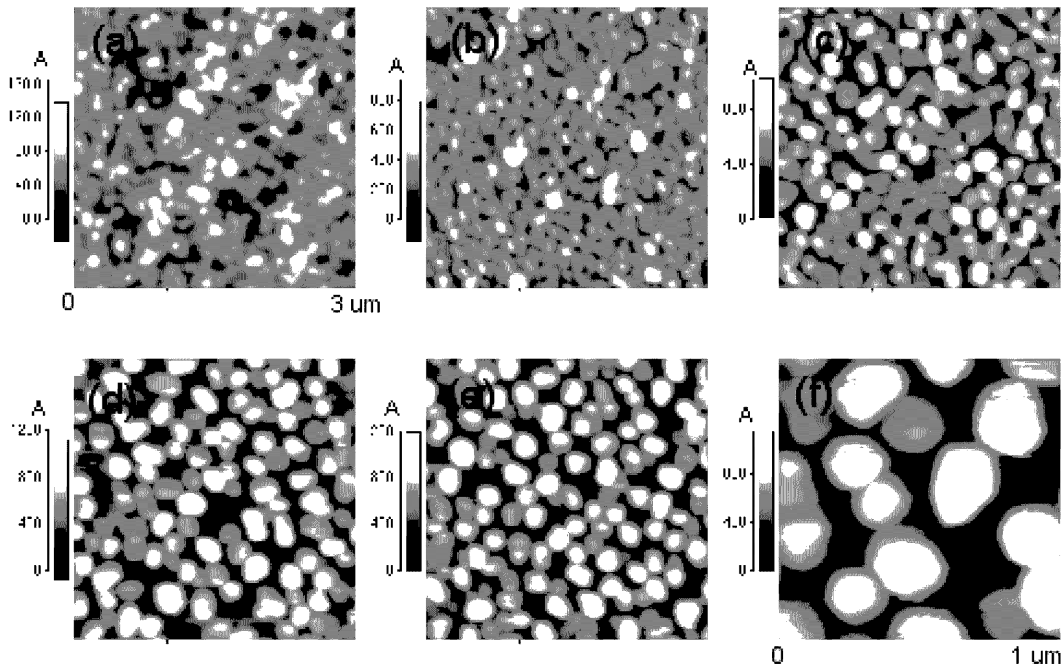

Fig. 3. (3×3 μm) AFM images of Pt (15 nm) on SiO_2 with (a) as-deposited and annealed at temperatures of (b) 873 K, (c) 973 K, (d) 1073 K, (e) 1173 K for 1 min, and (f) (1×1 μm) AFM image annealed at 1173 K.

dewetting mode는 얇은(3 nm, 15 nm) Pt막과 서로 다른 mode를 통하여 발생함을 알 수 있다.

973 K 온도로 증가되면 홀은 점점 성장되어, 결국 hole들은 Fig. 4(d)에서 알 수 있듯이 서로 연결되고, Pt island는 Fig. 4(e)에서 알 수 있듯이 상호 연결된 hole에 의해 완전히 고립되고 둘러싸여진다. 이러한 처리시간을 증가시켜 3분 동안 1173 K에서 샘플을 열처리 하면 Fig. 4(f)에서 보여 진 것처럼 Pt island의 크기는 점차 감소하고, lateral크기의 균일성은 높아진다. 두께 3 nm의 Pt막의 결과와 비교하면 coalescence는 발생하지 않고, 오히려 islands의 분리가 발생하여 크기분산(size dispersion)이 감소한 결과로 관찰되었다. 이러한 결과는 dewetting mode의 차이에 의한 결과로 생각된다. 증가된 두께와 열처리 시간에 따른 크기분산의 감소뿐만 아니라 dewetting 방법 변화의 정확한 원인은 현재 동역학적인 접근을 통하여 연구 중이다.

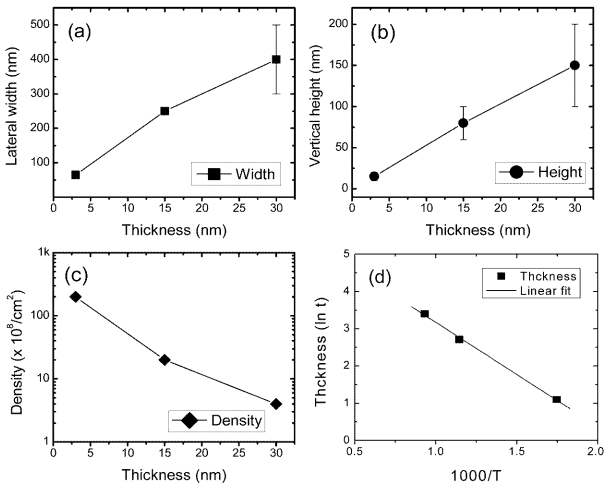

Fig. 5. (a) Lateral width, (b) verticalheight, and (c) total density of dewetted Pt islands measured from the AFM image and (d) Arrhenius plot for starting temperature for isolation of Pt island with Pt film thickness.

3.4 Pt 박막의 두께효과

Fig. 5는 Pt 박막 두께에 따른 islands의 크기, 높이, 밀도를 나타내었다. 또한 두께에 따른 dewetting 시작온도에 대한 Arrehenius plot를 나타낸다. Fig. 5(a)와 Fig. 5(b)에 나타낸 것처럼 Pt islands의 크기와 높이는 두께가 증가 할수록 증가하여 30 nm 두께의 경우 3 nm의 크기에 비해 각각 6.5배와 7.5배로 증가되었다. Pt islands의 밀도는 dewet된 Pt islands의 증가된 크기 때문에 3 nm막의 $2\times10^{10}/cm^2$에서 30 nm막의 $2\times10^{8}/cm^2$로 약 2 order 정도 감소하였다. Fig. 5(d)는 두께에 대한 dewetting 시작온도를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 dewetting 공정은 Pt 막의 두께가 증가할수록 dewetting 시작온도가 증가하였다. 이러한 결과는 dewetting공정이 발생하기 위하여 열역학적인 활성화 에너지가 필요 하다는 점을 나타낸다. 이에 따라, Arrehenius plot으로부터 dewetting 활성화 에너지를 계산한 결과 약 23.2 KJ/mole(0.231 eV/atom)의 계산치를 얻을 수 있었다. 이러한 활성화 에너지는 dewetting이 시작될 때, hole의 nucleation이 발생하기 위한 원자의 확산과[6] 밀접한 관련을 가진 것으로 생각된다.

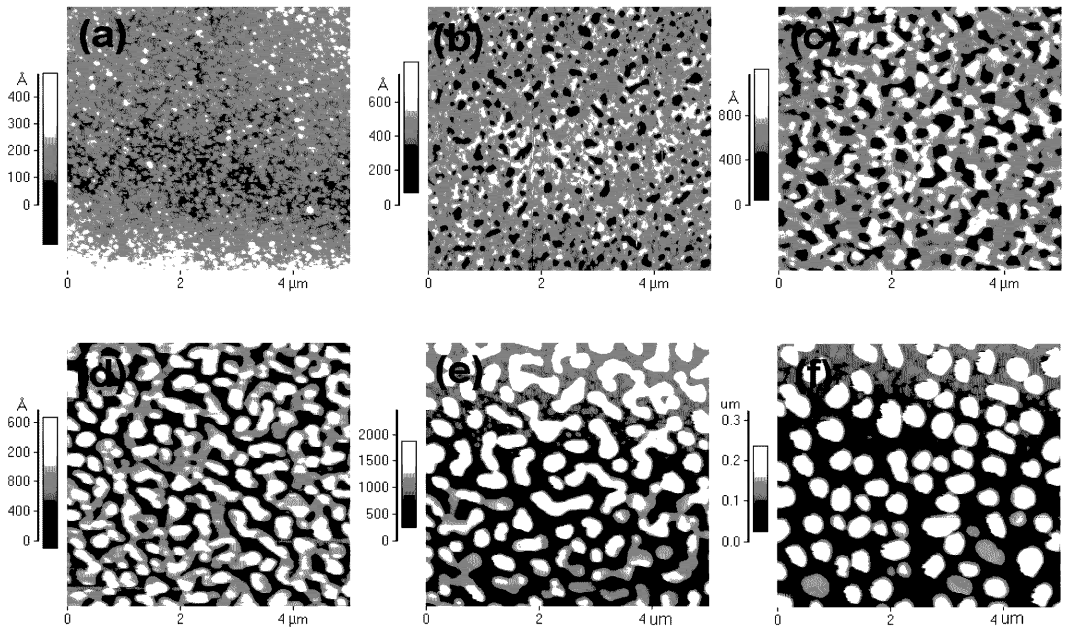

Fig. 4. Surface morphologies of Pt (30 nm) on $SiO_2$with (a) as-deposited and annealed at temperatures of (b) 873 K, (c) 973 K, (d) 1073 K, (e)1173 K for 1 min, and (f) 1173 K for 3 min.

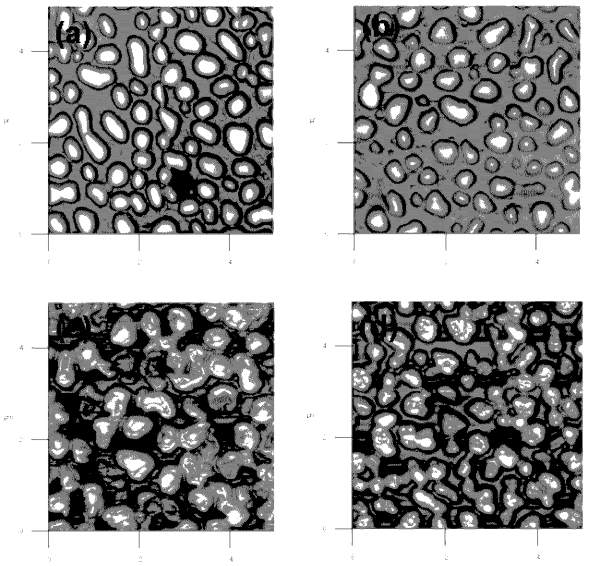

Fig. 6. AFM images for Pt (30 nm)/SiO_2 (0.5 μm) for (a) as-annealed and etched with inductively coupled (b) CF_4, (c) CF_4/H_2, and (d) CF_4/Ar plasma.

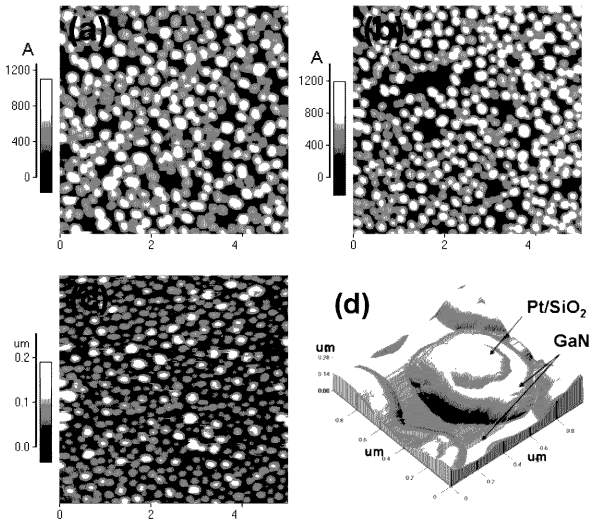

Fig. 7. AFM images of (a) Pt (15 nm)/SiO_2 (0.3 μm) at annealed at 973 K for 3 min, and (b) etched surface by CF_4 plasma for SiO_2 (c) etched surface by $Cl_2/CH_4/H_2/Ar$ plasma for GaN and (d) magnified 3D-view of etched surface of GaN.

3.5 Pt islands를 etch mask로 사용한 SiO_2의 유도 결합 플라즈마 식각

Fig. 6은 CF_4계열 가스의 유도 결합된 플라즈마를 이용하여 SiO_2를 건식식각 한 후 AFM 이미지를 보여주고 있다. Fig. 6(b)에 나타낸 것처럼 CF_4 플라즈마 etching을 한 후의 표면구조는 Fig. 6(a)의 as-annealed시편과 본질적으로 같은 표면을 나타내고 있으며 이러한 결과는 Pt막의 dewetting으로 형성된 패턴들이 SiO_2로 잘 이동됨을 나타낸다.

추가적으로, CF_4 ICP에 의한 SiO_2의 식각특성을 향상시키기 위하여 수소와 Ar 같은 가스 첨가물의 영향에 관하여 조사하였다. CF_4 플라즈마에 H_2가스를 첨가할 때 SiO_2의 etch율은 H가 active etchant인 F를 scavenge하기 때문에 약간 감소하였고, 또한 etch 이방성은 Fig. 6(c)에서 보여 진 것처럼 감소함을 관찰하였다. 이에 반하여, CF_4플라즈마에 Ar 가스가 첨가되면 식각이방성은 매우 큰 것을 관찰 할 수 있었으나, 식각에 대한 Pt의 저항성은 매우 낮아, 동일한 시간동안 식각 후 표면에 남아 있는 Pt가 매우 적음을 Fig. 6(d)를 통하여 알 수 있었다.

3.6 Pt islands를 etch mask로 사용한 GaN의 유도 결합 플라즈마 식각

Fig. 7은 dewet된 Pt islands를 이용한 GaN 나노구조의 제작을 위한 연속적인 경과를 보여주고 있다. 3-5절의 결과와 유사하게 Fig. 7(b)와 같이 CF_4 플라즈마 식각 후 표면조직은 Fig. 7(a)의 as-annealed시편과 본질적으로 동일하였다. 시편을 대기에 노출시키지 않고 in-situ로 GaN을 식각한 결과를 Fig. 7(c)에 나타내었다. 이때 GaN은 $Cl_2/CH_4/H_2/Ar$ 플라즈마를 사용하여 식각되었다.[11] 그림으로부터 알 수 있듯이, 식각된 표면조직은 as-annealed 시편과 SiO_2를 식각한 표면과 매우 유사함을 알 수 있으며, 이러한 결과는 dewetting된 Pt패턴이 GaN로 성공적으로 transfer 된다는 것을 나타낸다.

Fig. 7(d)는 GaN 식각 후 표면을 확대한 그림으로, 플라즈마 내부에 존재하는 ion의 폭격에[12] 의해 Pt mask의 erosion이 발생하여 고밀도의 식각 이방성이 저하됨을 알 수 있다. 그러나, 이러한 식각특성은 식각조건의 최적화를 통하여 증가시킬 수 있을 것으로 예상된다.

이러한 결과로부터, dewetting 공정으로 형성되는 금속 islands는 나노-스케일구조의 제작에 etch mask로 적절히 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 논문에서는 Pt 박막의 dewetting 공정을 통하여 SiO_2 및 GaN의 나노 구조 제작에 관하여 조사되었다. etch-mask로 사용된 나노-스케일 Pt 금속 islands는 금속 열처리 공정을 통하여 연속적인 막의 dewetting방법으로 형성되었다. Pt 막의 dewetting 현상으로 형성된 island패턴은 막의 두께와 열처리 온도에 밀접하게 관련 되어 있음을 알 수 있었으며, Pt 막의 두께 뿐만 아니라 열처리 온도와 시간의 정확한 컨트롤을 통하여 Pt islands의 크기와 밀도를 변화 시킬 수 있었다. 또한 Pt 금속의 dewetting에 대한 활성화 에너지는 23.2 KJ/mole로 계산되었다. 이렇게 형성된 Pt island는 유전체 식각을 위한

CF_4 플라즈마에 강한 저항성을 나타내었으며, 이러한 제조 방법은 또한 GaN nanocolumns의 제작에 효과적인을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. A. Scherer and B. P. Van der Gaag, Proc. SPIE, **1284**, 149 (1990).
2. T. Iwabuchi, C. Chung, G. Khitrova, M. E. Warren, A. Chavez-Pirson, H. M. Gibbs, D. Sarid and M. Gallagher, Proc. SPIE, **1284**, 142 (1990).
3. I. Maximov, A. Gustafsson, H. C. Hansson, L. Samuelson, W. Seifert and A. Wiedesohler, J. Vac. Sci. Technol., A **11**, 748 (1993).
4. J. Bischof, D. Scherer, S. Herminghaus and P. Leiderer, Phys. Rev. Lett., **77**, 1536 (1996).
5. X. Hu, D. G. Cahill and R. S. Averback, Appl. Phys. Lett., **15**, 3215 (2000).
6. D. J. Srolovitz and M. G. Goldiner, J. Min. Met. Mater., **47**, 31(1995).
7. S. Herminghaus, K. Jacobs, K. Mecke, J. Bischof, A. Fery, M. Ibn-Elhaj and S. Schlagowski, Science, **282**, 916 (1998).
8. E. A. Brandes and G. B. Brook, Smithells Metals Reference Book, 7th ed.(Butterworth-Henemann, Oxford, 1992), p.14-8.
9. S. Park, H. Schift, C. Padeste, B. Schnyder, R. Kotz and J. Gobrecht, Microelectron. Eng., **73-74**, 196 (2004).
10. X. Hu, D. G. Cahill and R. S. Averback, J. Appl. Phys., **89**, 7777 (2001).
11. J. M. Lee, K. M. Chang, I. H. Lee and S. J. Park, J. Electrochem. Soc., **147**, 1859 (2000).
12. J. M. Lee, S. W. Kim and S. J. Park, J. Electrochem. Soc., **148**, G254 (2001).