

Cl₂/Ar 플라즈마를 이용한 ZnO 박막의 식각 특성

민수련 · 이장우 · 조한나 · 정지원[†]

인하대학교 화학공학과
(2006년 7월 14일 접수, 2006년 11월 14일 채택)

Etch Characteristics of Zinc Oxide Thin Films in a Cl₂/Ar Plasma

Su Ryun Min, Jang Woo Lee, Han Na Cho, and Chee Won Chung[†]

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea
(Received July 14, 2006; accepted November 14, 2006)

Cl₂/Ar 가스의 고밀도 플라즈마를 이용하여 ZnO 박막에 대한 식각이 연구되었다. Cl₂ 가스의 농도, coil rf power, dc-bias 전압, 그리고 공정 압력을 변화시켜서 ZnO 박막의 식각특성을 체계적으로 조사하였다. Cl₂ 가스의 농도가 증가할수록 ZnO 박막의 식각 속도는 증가하였고, 식각된 패턴 주변의 재증착은 감소되었지만 식각된 패턴의 측면 경사는 낮아졌다. Coil rf power와 dc-bias 전압이 증가할수록 ZnO 박막의 식각 속도가 증가하였고, 식각 프로파일이 개선되었다. 공정 압력이 증가할수록 ZnO 박막의 식각 속도가 미세하게 증가하였으나 식각 프로파일의 변화는 관찰되지 않았다. 이러한 결과들을 토대로 하여 ZnO 박막의 최적의 식각 조건이 설정되었다. 재증착이나 잔류물이 없이 대략 75°~80°의 높은 이방성 식각을 갖는 ZnO 박막의 식각이 20% Cl₂ 가스의 농도, 1000 W의 coil rf power, 400 V의 dc-bias 전압, 그리고 5 mTorr의 공정 압력에서 성공적으로 이루어졌다.

The etching of zinc oxide (ZnO) thin films has been studied using a high density plasma in a Cl₂/Ar gas. The etch characteristics of ZnO thin films were systematically investigated on varying Cl₂ concentration, coil rf power, dc-bias voltage, and gas pressure. With increasing Cl₂ concentration, the etch rate of ZnO thin film increased, the redeposition around the etched patterns decreased but the sidewall slope of the etched patterns slanted. As the coil rf power and dc-bias voltage increased, the etch rates of ZnO thin films increased and etch profiles of ZnO thin films were improved. With increasing gas pressure, the etch rate of ZnO thin films slightly increased but little change in etch profile was observed. Based on these results, the optimal etching conditions of ZnO thin film were selected. Finally, the etching of ZnO thin films with a high degree of anisotropy of approximately 75°~80° without the redepositions and residues was successfully achieved at the etching conditions of 20% Cl₂ concentration, coil rf power of 1000 W, dc-bias voltage of 400 V, and gas pressure of 5 mTorr.

Keywords: zinc oxide, inductively coupled plasma reactive ion etching, Cl₂/Ar

1. 서 론

ZnO는 다른 산화물 반도체들보다 3.35 eV의 넓은 band gap 에너지를 가지고 있으며 가시광선과 자외선의 파장 영역에서 높은 투과도를 보이는 물질로서 우수한 광전자적 특성과 화학적 안정성을 나타내어 많은 주목을 받고 있다[1-3]. ZnO는 이러한 특징들을 이용하여 여러 가지 광전자소자(optoelectronic devices), 유기 발광 다이오드(organic light emitting diode; OLED), UV-light emitter, transparent high power electronic device, gas-sensing sensor, 음향소자(surface acoustic wave device; SAW), 압전소자(piezoelectric device) 뿐만 아니라 대면적에 응용하기 위한 박막 트랜지스터(thin film transistor; TFT)의 개발, 그리고 태양전지 등 많은 분야에 응용되고 있다[3-8].

현재 이러한 ZnO의 응용을 위하여 선행되어야 할 핵심 공정들은

ZnO의 증착과 식각이다. ZnO 박막의 식각 공정은 증착 공정 이상으로 중요한 핵심 공정으로 반드시 선행되어 개발되어야 하는 공정이다. 현재까지 개발된 식각 공정으로는 HCl이나 HF 용액을 사용한 습식 식각 공정[9,10] 그리고 건식 식각 공정인 이온 빔 식각(ion beam etching), 반응성 이온 식각(reactive ion etching; RIE), 전자 싸이클로트론 공명 반응성 이온 식각(electron cyclotron resonance reactive ion etching; ECRRIE), 그리고 유도 결합 플라즈마 반응성 이온 식각(inductively coupled plasma reactive ion etching; ICPRIE) 등이 있다. 이러한 식각 공정들 중에서 고밀도 플라즈마인 유도 결합 플라즈마를 이용한 반응성 이온 식각 공정을 이용하여 가장 많은 연구가 이루어졌다. 현재까지 유도 결합 플라즈마를 이용하여 ZnO 박막을 식각한 연구들은 식각 가스로서 Ar, Cl₂/Ar, Cl₂/H₂/Ar, CH₄/H₂/Ar, BCl₃/Ar, CHF₃/H₂/Ar, 그리고 CF₄/Ar를 이용하였다[1-5,7,11]. CH₄와 H₂ 가스를 혼합한 식각 가스를 이용하여 식각된 ZnO 박막의 경우 빠른 식각 속

[†] 주 저자 (e-mail: ing2017@inhaian.net)

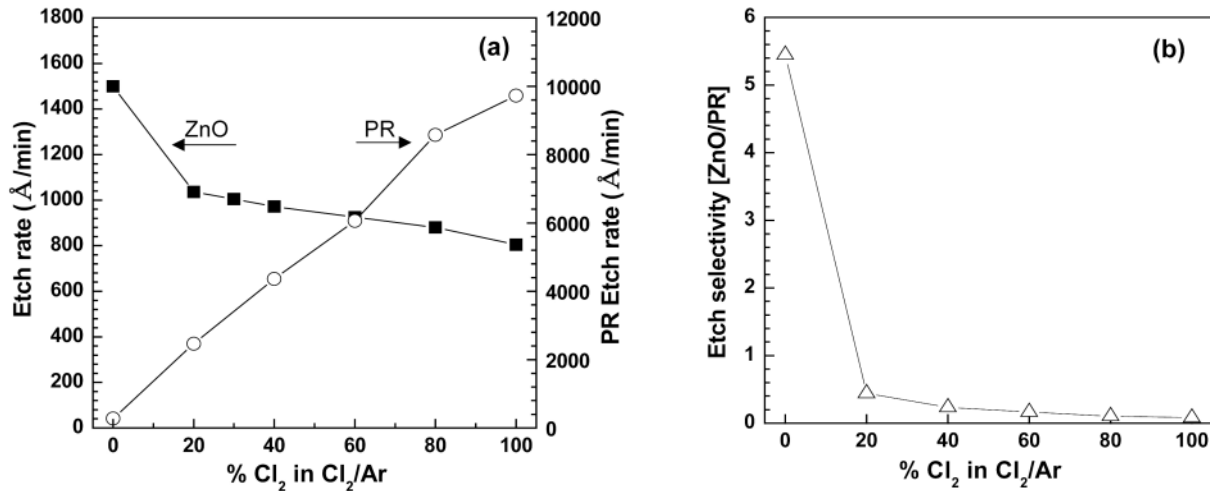


Figure 1. (a) Etch rates of ZnO thin films and photoresist and (b) etch selectivity of ZnO thin films to photoresist for the variation of Cl₂ concentration in Cl₂/Ar gas; Etching condition: coil rf power of 900 W; dc-bias voltage of 400 V; gas pressure of 5 mTorr.

도와 우수한 식각 프로파일을 얻을 수 있었으나 수소 플라즈마에 의한 광학적, 전기적 특성의 저하가 심각하게 나타났다[1,2]. BCl₃를 식각 가스로 이용하였을 경우에는 패턴 주변으로 재증착 현상이 나타났으며 Cl₂를 식각 가스로 이용하여 ZnO 박막을 식각했을 경우는 특성의 저하현상은 감소하였으나 마스크로 쓰이는 포토레지스트(photoresist; PR)의 매우 빠른 식각 속도로 인하여 NiCr과 같은 하드마스크를 이용하거나 박막의 두께에 비하여 매우 두꺼운 포토레지스트를 이용하여 연구를 진행하였다[7,11]. 박막의 식각공정에서 하드마스크가 도입될 경우에는 하드마스크의 증착, 리소그래피(lithography)에 의한 패터닝 그리고 식각에 따른 추가적인 공정과 시간이 발생하므로 효율적이고 경제적인 식각 공정을 위하여 포토레지스트가 마스크로서 이용되어야 한다.

본 연구에서는 고밀도 플라즈마를 생성하는 유도 결합 플라즈마 반응성 이온 식각을 이용하여 ZnO 박막을 식각하였다. 식각 가스로써 Cl₂와 Ar의 혼합가스를 이용하였고 식각 가스의 농도, coil rf power, dc-bias 전압, 그리고 공정 압력을 변화시키고 일반적인 포토레지스트 마스크를 이용하여 ZnO 박막에 대한 식각 특성이 조사되었다. 식각된 ZnO 박막의 식각 속도, 식각 프로파일을 조사함으로써 깨끗하고 우수한 식각 프로파일을 갖는 ZnO 박막을 형성하고자 하였다.

2. 실험

본 연구에서는 고밀도 플라즈마를 이용하는 유도 결합 플라즈마 반응성 이온 식각장비(ICPRIE)를 사용하여 ZnO 박막이 식각되었다. ICPRIE 시스템은 substrate susceptor를 포함하는 공정 chamber와 loadlock chamber로 구성되어 있다. Substrate susceptor는 chiller에 의하여 12~15 °C의 일정한 온도로 냉각되고, susceptor 내부에 설치된 헬륨라인을 통하여 시료의 냉각 효과를 극대화한다. 공정 chamber 상부에 감겨진 코일은 13.56 MHz rf power supply에 연결되어 있으며 이것에 의하여 고밀도 플라즈마가 유도된다. 그리고 substrate susceptor에 연결된 다른 하나의 13.56 MHz의 rf power에 의하여 self-bias 전압이 유도되고, 플라즈마 내에서 susceptor로 이동하는 이온들의 에너지를 조절하는 것을 가능하게 해준다[12].

실험에서 사용된 ZnO 박막은 rf magnetron sputtering 방법을 이용

하여 Si 기판 위에 3000 Å의 두께로 증착되었다. 증착된 ZnO 박막은 포토레지스트(AZ1512, Clariant)를 이용하여 1.2 μm의 두께로 도포되었고, 리소그래피 공정을 적용하여 패턴되었다. ZnO 박막은 Cl₂와 Ar 혼합 가스를 이용하여 식각되었으며 식각 조건은 900 W의 coil rf power, 400 V의 dc-bias 전압 그리고 5 mTorr의 공정 압력을 표준 식각조건으로 고정시키고 Cl₂ 가스의 농도를 0~100%로 변화시켜 ZnO 박막의 식각 특성을 조사하였다. 최종적으로 coil rf power, dc-bias 전압 그리고 공정 압력을 변화시켜 빠른 식각 속도와 재증착이 없는 최적의 식각 프로파일을 찾고자 하였다.

식각된 ZnO 박막과 포토레지스트의 식각 속도는 surface profilometer (Tencor P1 Long Scan Profiler, U.S.A)를 이용하여 식각 전과 후의 박막들의 두께를 측정함으로써 계산되었다. 식각 후 포토레지스트가 제거된 ZnO 박막의 식각 프로파일은 field emission scanning electron microscopy (FESEM; S-4500, HITACHI, Japan)를 사용하여 관찰되었다.

3. 결과 및 고찰

일반적인 포토레지스트 마스크로 패턴된 ZnO 박막에 대하여 유도 결합 플라즈마를 이용한 반응성 이온 식각이 진행되었으며, 식각 가스로써 Cl₂와 Ar의 혼합 가스가 사용되었다. 900 W의 coil rf power, 400 V의 dc-bias 전압, 그리고 5 mTorr의 공정 압력에서 Cl₂ 가스의 농도 변화에 따른 ZnO 박막의 식각 속도가 Figure 1(a)에 주어진다. Cl₂ 농도가 증가함에 따라서 ZnO 박막의 식각 속도는 1500 Å/min에서 850 Å/min으로 감소하였다. 특히 순수한 Ar 가스를 사용한 경우와 20% Cl₂/80% Ar 가스를 사용한 경우를 비교하면 ZnO 박막의 식각 속도가 급격히 감소하는 것이 관찰되었다. 이 결과로부터 ZnO 박막의 식각에 있어서, Ar 이온의 스퍼터링에 의한 효과가 주요한 식각 메커니즘임을 확인할 수 있다. Cl₂ 가스의 농도가 증가할수록 ZnO 박막의 식각 속도는 점차 감소하였으며 포토레지스트의 식각 속도는 급격히 증가하였다. 따라서 Figure 1(b)에서 알 수 있는 것처럼 포토레지스트에 대한 ZnO 박막의 선택도도 급격히 낮아졌다.

Cl₂ 가스의 농도 변화에 따른 ZnO 박막의 식각 프로파일을 Figure 2에 나타내었다. Figure 2(a)에서 관찰되는 바와 같이 순수한 Ar에 의

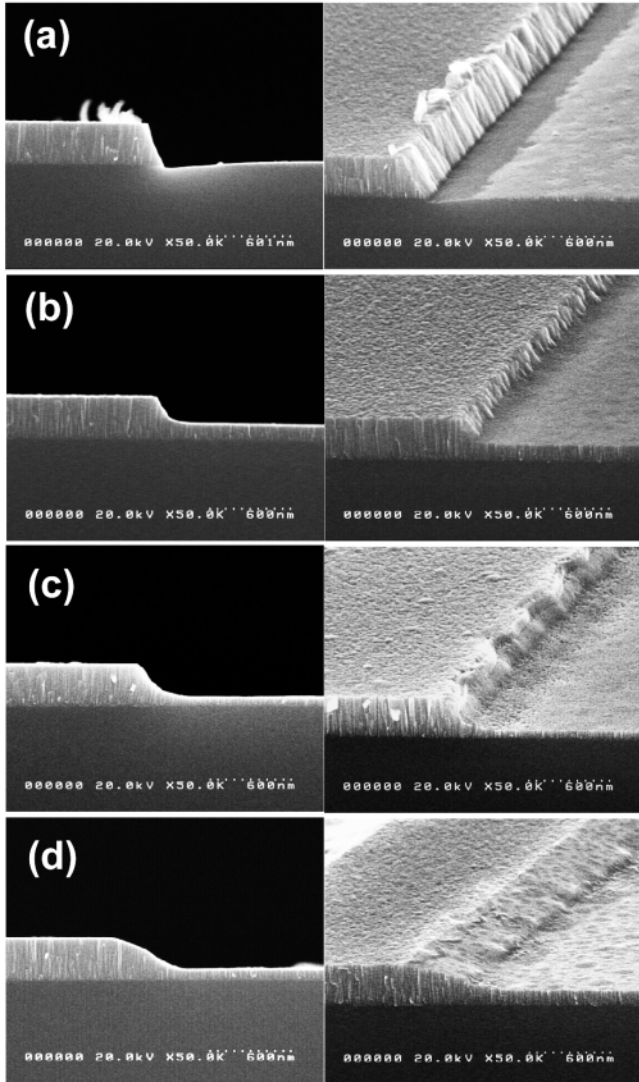


Figure 2. FESEM micrographs of etched ZnO thin films for the variation of Cl₂ concentration in Cl₂/Ar gas; (a) pure Ar, (b) 20% Cl₂, (c) 30% Cl₂, and (d) 40% Cl₂; Etching condition: coil rf power of 900 W; dc-bias voltage of 400 V; gas pressure of 5 mTorr.

하여 식각된 ZnO 박막은 패턴의 측면에 재증착이 관찰되었으며, Ar 양이온의 스퍼터링 효과에 의하여 패턴의 측면이 공격을 받아 손상을 입은 것과 약간의 트렌치(trench) 현상을 관찰할 수 있었다. Cl₂와 Ar 가스의 혼합가스에서 Cl₂ 가스의 농도가 증가할수록 ZnO 박막의 식각 경사가 낮아지는 것이 관찰되었다. Cl₂ 가스가 첨가될수록 재증착이나 패턴 측면의 손상과 트렌치 현상이 줄어드는 것이 Figure 2(b), 2(c), 그리고 2(d)에서 확인되었다. 그러나 Cl₂ 가스의 농도가 증가할수록 식각 경사가 점차적으로 낮아지는 것이 관찰되어 40% 이상의 Cl₂ 가스의 농도에서는 미세 패턴을 형성하는 것이 어렵다고 생각된다. Cl₂ 가스가 증가함에 따라서 식각 속도는 감소하나 식각 후에 재증착 현상이 발생되지 않는 것으로 판단하면 Cl₂ 플라즈마 내의 Cl 라디칼이 식각 속도를 증가시킬 정도로 활발히 ZnO 박막과 반응하는 것은 아니지만 Ar 양이온에 의한 스퍼터링 후에 박막의 결합이 깨지거나 약해진 상태에서 Cl 라디칼이 박막과 반응하여 ZnCl₂ (melting point: 290 °C, boiling point: 732 °C)과 같은 물질을 생성하여 휘발됨

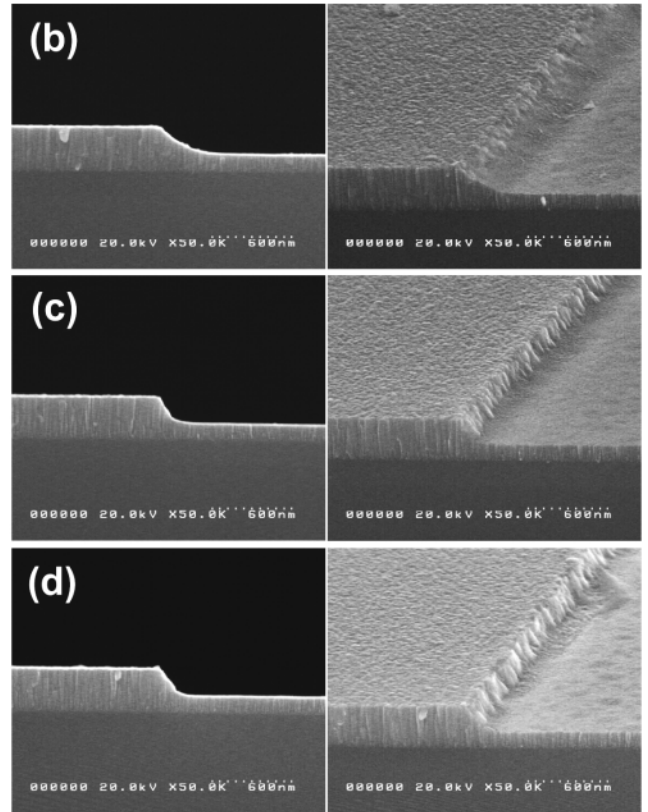
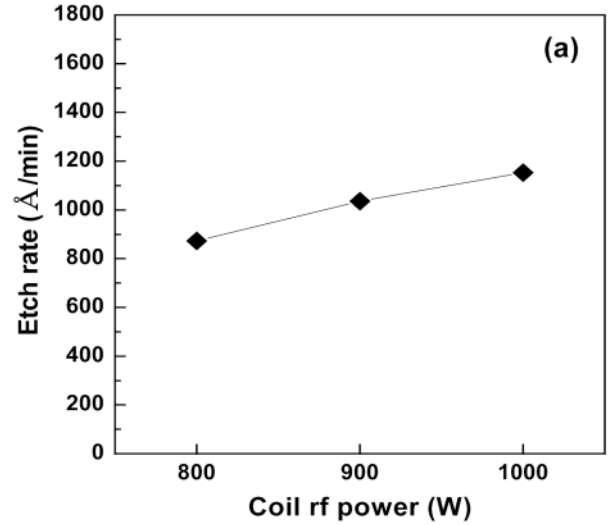


Figure 3. (a) Etch rate of ZnO thin films for the variation of coil rf power and FESEM micrographs of ZnO thin films etched at (b) 800 W, (c) 900 W, and (d) 1000 W; Etching condition: 20% Cl₂ in Cl₂/Ar gas; dc-bias voltage of 400 V; gas pressure of 5 mTorr.

으로서 순수한 스퍼터링에 의한 박막의 재증착을 감소시키는 것으로 이해할 수 있다[3,13]. 즉, 화학 보조 스퍼터 식각(Chemically assisted sputter etching; CASE)의 메카니즘으로 해석될 수 있다.

식각 변수에 대한 ZnO 박막의 식각 특성을 알아보기 위하여 식각 속도와 식각 프로파일의 결과로부터 20% Cl₂ 가스 농도를 선택하여 고정시키고 coil rf power, dc-bias 전압, 그리고 공정 압력을 변화시켜서 식각 속도와 식각 프로파일을 조사하였다. Figure 3은 coil rf power

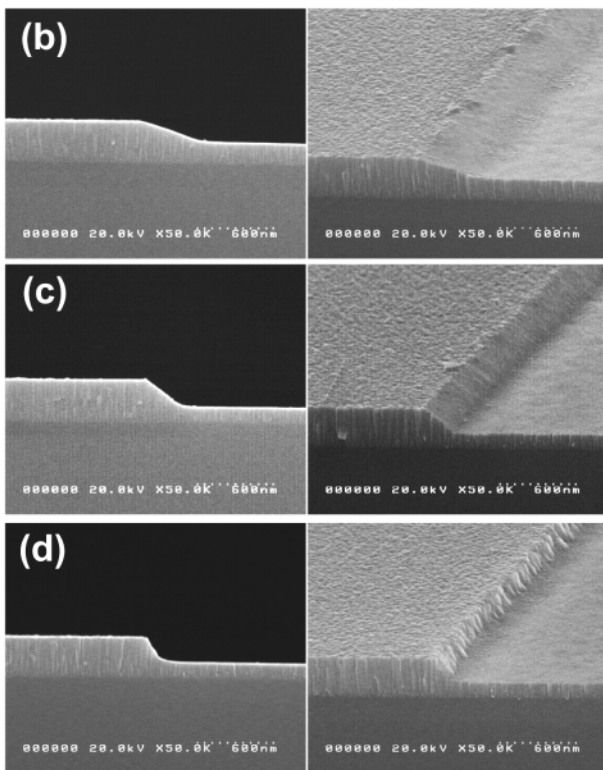
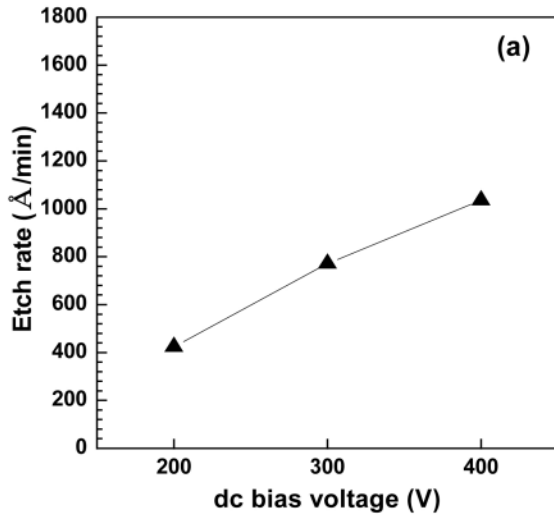


Figure 4. (a) Etch rate of ZnO thin films for the variation of dc-bias voltage and FESEM micrographs of ZnO thin films etched at (b) 200 V, (c) 300 V, and (d) 400 V; Etching condition: 20% Cl₂ in Cl₂/Ar gas; coil rf power of 900 W; gas pressure of 5 mTorr.

를 변화시켜 얻은 ZnO 박막의 식각 속도와 식각 프로파일이다. Figure 3(a)는 20% Cl₂ 가스 농도, 400 V의 dc-bias 전압, 그리고 5 mTorr의 공정 압력에서 coil rf power를 각각 800 W, 900 W, 그리고 1000 W로 변화시켜서 얻은 ZnO 박막의 식각 속도를 보여준다. Coil rf power가 증가할수록 ZnO 박막의 식각 속도는 증가하는 것이 관찰된다. Coil에 가해지는 rf power가 증가할수록 플라즈마의 밀도가 증가한다. 플라즈마의 밀도가 증가함에 따라 플라즈마 내의 Ar 양이온과 Cl 라디칼의 양이 증가하므로 ZnO 박막을 식각할 때에 Ar 이온에 의한 물리적인 효과와 Cl 라디칼에 의한 화학적인 반응이 활발해지면서 박막의 식각

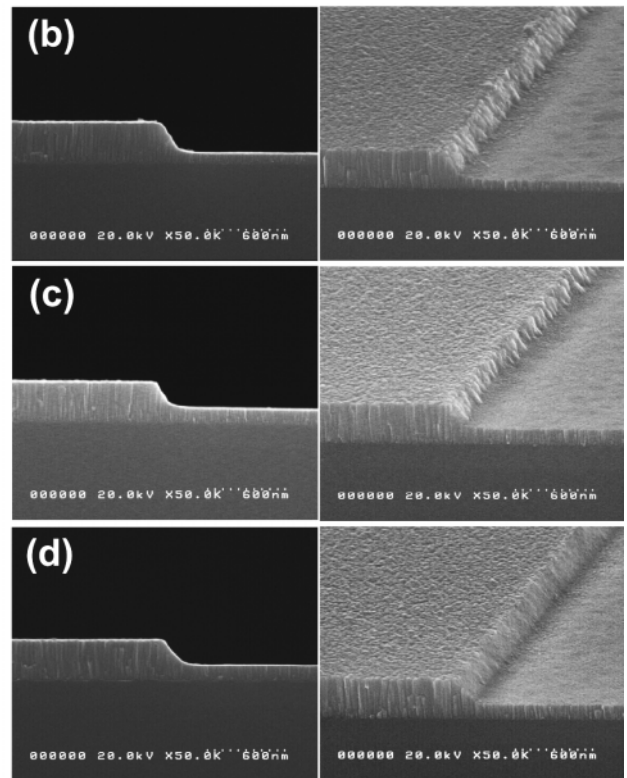
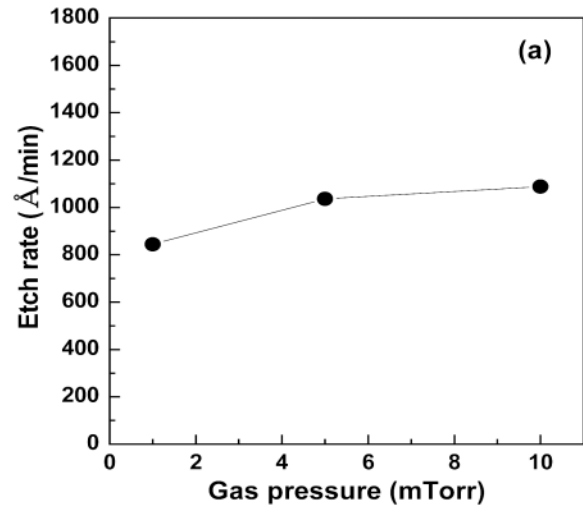


Figure 5. (a) Etch rate of ZnO thin films for the variation of gas pressure and FESEM micrographs of ZnO thin films etched at (b) 1 mTorr, (c) 5 mTorr, and (d) 10 mTorr; Etching condition: 20% Cl₂ in Cl₂/Ar gas; coil rf power of 900 W; dc-bias voltage of 400 V.

속도가 증가한 것이다. Coil rf power가 증가함에 따라 Ar 이온의 밀도가 증가하여 박막의 식각 경사가 높아지는 것이 Figure 3(b), 3(c), 그리고 3(d)를 통하여 관찰된다. 그러나 1000 W의 높은 coil rf power 조건에서 ZnO 박막은 패턴의 측면에 식각 손상을 입은 것이 관찰된다. 플라즈마 내의 Ar 양이온의 큰 이온에너지에 의하여 ZnO 박막의 패턴 측면에 손상을 입은 것으로 판단된다.

20% Cl₂ 가스의 농도, 900 W의 coil rf power, 그리고 5 mTorr의 공정압력을 고정시키고 dc-bias 전압을 200 V, 300 V, 그리고 400 V로 변화시켜서 식각 속도와 식각 프로파일을 조사하였다. ICP RIE의

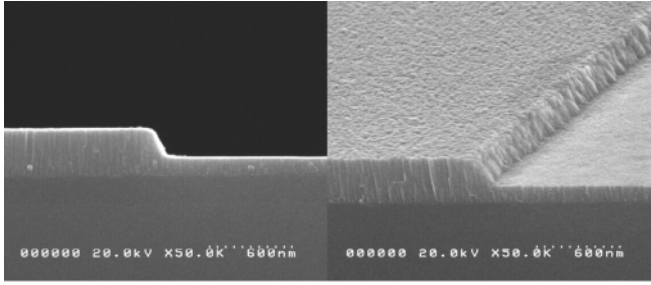


Figure 6. FESEM micrograph of ZnO thin film etched in optimal etching condition; 20% Cl₂ in Cl₂/Argas, coil rf power of 1000 W, dc-bias voltage of 400 V, and gas pressure of 5 mTorr.

장점 중 하나는 기판에 dc-bias 전압을 인가하여 기판과 충돌하는 플라즈마 내 이온의 이온에너지를 독립적으로 조절할 수 있다는 것이다. Figure 4(a)는 dc-bias 전압의 변화에 따른 ZnO 박막의 식각 속도 그래프로서 dc-bias 전압이 증가할수록 ZnO 박막의 식각 속도가 증가하는 것을 보여준다. 이 결과는 dc-bias 전압이 증가함에 따라 Cl 라디칼의 영향보다는 이온 에너지의 증가에 의한 스퍼터링 효과가 강해져 박막의 식각 속도가 증가하는 것이다. Figure 4(b), 4(c), 그리고 4(d)는 dc-bias 전압의 변화에 따른 ZnO 박막의 식각 프로파일을 보여준다. 200 V의 dc-bias 전압에서 식각된 ZnO 박막의 식각 경사는 약 30°로 매우 낮다. 그러나 dc-bias 전압이 증가함에 따라서 Ar 이온의 이온에너지가 증가하여서 박막과 더 효과적으로 수직방향으로 충돌함으로써 식각 경사가 높아지는 것을 관찰할 수 있다. 그리고 dc-bias 전압이 감소함에 따라 Ar 양이온에 의한 스퍼터링 효과가 약해지면서 패턴의 측면이 매끄러워지는 것이 관찰되었다.

Figure 5는 공정 압력의 변화에 따른 ZnO 박막의 식각 속도와 식각 프로파일을 보여준다. 다른 식각 조건들에 비하여 공정 압력이 증가함에 따른 식각 속도의 변화폭은 매우 적다. 공정 압력이 증가할수록 플라즈마의 밀도가 증가하여서 더 많은 Ar 이온과 라디칼들이 생성된다. 이와 동시에 Ar 이온과 라디칼들의 평균자유행로가 감소한다. 플라즈마의 밀도 상승에 의한 식각 속도의 증가와 이온 및 라디칼들의 평균자유행로 감소에 의한 식각 속도의 감소의 효과로 인하여 공정 압력 변화에 따른 식각 속도의 변화가 적은 것으로 사료된다. 공정 압력 변화에 따른 식각 프로파일의 변화를 Figure 5(b), 5(c) 그리고 5(d)에서 보여준다. 식각 프로파일의 변화도 각각의 공정 압력들에서 큰 변화를 보이지 않았고 10 mTorr에서 식각된 프로파일에서 깨끗하고 부드러운 측면의 패턴이 관찰되었다.

앞에서 언급된 여러 가지 식각 특성을 토대로 20% Cl₂, 1000 W의 coil rf power, 400 V의 dc-bias 전압 그리고 5 mTorr의 공정 압력이 최적화된 식각조건으로 제안된다. Figure 6은 이러한 최적의 식각조건에서 식각된 ZnO 박막의 식각 프로파일을 보여준다. 결과적으로 재증착이 없이 깨끗한 대략 75°~80°의 높은 식각 경사를 갖는 우수한 식각 프로파일을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

Cl₂/Ar 가스를 이용하고 고밀도 플라즈마를 생성하는 유도 결합 플라즈마 반응성 이온 식각을 적용하여 식각 조건의 변화에 따른 ZnO 박막의 식각 특성을 조사하였다. 식각 가스 내의 Cl₂ 농도가 증가할수

록 ZnO 박막의 식각 속도가 감소하였고 패턴의 측면에 재증착이 감소하였으나 식각된 패턴의 측면 경사는 낮아졌다. 재증착이 없고 높은 식각 경사를 보인 20% Cl₂에서 coil rf power, dc-bias 전압, 그리고 공정 압력을 변화시켜서 ZnO 박막의 식각 속도와 식각 프로파일을 조사하였다. Coil rf power가 증가할수록 박막의 식각 속도는 증가하였고 식각 경사도 높아졌다. 그러나 1000 W의 강한 coil rf power에서는 패턴의 측면에 손상이 관찰되었다. dc-bias 전압이 증가함에 따라서 박막의 식각 속도가 증가하였고 식각 프로파일도 개선되었다. 그러나 공정 압력의 변화에 따른 ZnO 박막의 식각 속도와 식각 프로파일에서는 큰 변화를 보이지 않았다. Cl₂/Ar 가스에서 ZnO 박막의 식각 메커니즘은 전형적인 반응성 이온의 식각 메커니즘을 보이고 있지 않으나 화학 보조적인 스퍼터 식각(CASE)의 메커니즘으로 이해될 수 있었다. 최종적으로 20% Cl₂ 가스의 농도, 1000 W의 coil rf power, 400 V의 dc-bias 전압 그리고 5 mTorr의 공정 압력에서 식각된 ZnO 박막은 재증착이 없이 대략 75°~80°의 식각 경사를 가진 우수한 식각 프로파일을 보여주었다.

감 사

이 논문은 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. J. M. Lee, K. K. Kim, S. J. Park, and W. K. Choi, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3842 (2001).
2. J. S. Park, H. J. Park, T. B. Hahn, and G. C. Yi, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **21**, 800 (2003).
3. J. M. Lee, K. M. Chang, K. K. Kim, W. K. Choi, and S. J. Park, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, G1 (2001).
4. K. Ip, K. H. Baik, M. E. Overberg, E. S. Lanbers, Y. W. Heo, D. P. Norton, F. Ren, and J. M. Zavada, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3546 (2002).
5. K. Ip, M. E. Overberg, K. W. Biak, R. G. Wilson, S. O. Kucheyev, J. S. Williams, C. Jagadish, F. Ren, Y. W. Heo, D. P. Norton, J. M. Zavada, and S. J. Pearton, *Solid-state Electronics*, **47**, 2289 (2003).
6. R. Groenen, M. Creatore, and M. C. M. van de Sanden, *Applied Surface Science*, **241**, 321 (2005).
7. S. W. Na, M. H. Shin, Y. M. Chung, J. G. Han, S. H. Jeung, J. H. Boo, and N. E. Lee, *Microelectron. Eng.*, **83**, 328 (2006).
8. I. Volintiru, M. Creatore, J. L. Linden, and M. C. M. van de Sanden, *Superlattices and Microstructures*, **39**, 348 (2006).
9. J. Müller, G. Schöpe, O. Rech, M. Ruske, J. Trube, B. Szyszka, X. Jiang, and G. Bräuer, *Thin Solid Films*, **392**, 327 (2001).
10. K. Takahashi, H. Funakubo, N. Ohashi, and H. Haneda, *Thin Solid Films*, **486**, 42 (2005).
11. H. K. Kim, J. W. Bae, K. K. Kim, S. J. Park, T. Y. Seong, and I. Adesida, *Thin Solid Films*, **447**, 90 (2004).
12. I. H. Park, J. W. Lee, and C. W. Chung, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 853 (2005).
13. D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics 81st Edition*, 4-99, CRC Press, New York (2000).