

## Cl<sub>2</sub>/Ar 혼합가스를 이용한 VO<sub>2</sub> 박막의 유도결합 플라즈마 식각

### Etching Characteristics of VO<sub>2</sub> Films in Inductively coupled Cl<sub>2</sub>/Ar Plasma

정희성<sup>1</sup>, 김성일<sup>2</sup>, 권광호<sup>1,a</sup>  
(Heesung Jung<sup>1</sup>, Sungihl Kim<sup>2</sup>, and Kwang-Ho Kwon<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

In this work, the etch characteristics of VO<sub>2</sub> thin films were investigated using inductively coupled plasma (ICP) of Cl<sub>2</sub>/Ar gas mixtures. To analyze the plasma characteristics, a quadrupole mass spectrometer (QMS), an optical emission spectroscopy (OES), and a Langmuir probe measuring system were used. The surface reaction of the VO<sub>2</sub> thin films was investigated using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It was found that an increase in Ar fraction in the Cl<sub>2</sub>/Ar plasma at fixed gas pressure, input power, and bias power resulted in increasing VO<sub>2</sub> etch rate which reached a maximum value of 87.6 nm/min at 70–75 % Ar. It was confirmed that the etch rate of the VO<sub>2</sub> films was mainly controlled by the ion flux. On the basis of measuring results, we will discuss possible etching mechanism of VO<sub>2</sub> film in the Cl<sub>2</sub>/Ar plasma.

**Key Words** : VO<sub>2</sub>, ICP, Etching, QMS, XPS

#### 1. 서론

최근에 상 변화 물질 특성을 이용하여 optical switch, light modulator, micro bolometer 등에 적용하는 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 vanadium dioxide (VO<sub>2</sub>)는 온도에 따라 반도체-금속으로 상 변화를 하는 전이금속 물질로 널리 알려져 있다 [1]. VO<sub>2</sub>는 68 °C 이하일 때 반도체 상태로 존재하며 빛을 투과하고, 68 °C 이상이 되면 금속 상태로 존재하며 높은 반사율을 가진다. 이러한 특성을 이용하여 infrared sensor[2], thermal sensor, 그리고 photosensor[3]에 유용하게 활용되고 있다.

VO<sub>2</sub> 박막의 증착에 관련하여 연구가 많이 진행되고 있으나[4,5], VO<sub>2</sub> 박막의 식각에 대한 연구 결과는 제한적으로 발표되었다. H. Buhay와 K. J. Kogler은 식각 가스로 SF<sub>6</sub>/CO<sub>2</sub> 가스를 사용하고, Reactive Ion Etching (RIE) 식각 장비를 활용하여

VO<sub>2</sub> 박막을 식각하고 그 결과를 발표하였다[6]. 이들은 공정 변수에 따른 식각 속도를 조사하였으나, VO<sub>2</sub> 박막의 식각 메커니즘은 거의 설명하지 않고 있다. VO<sub>2</sub> 박막의 식각 공정을 최적화하기 위해서는 식각 기구에 대한 해석이 선행되어야 함에도 불구하고, 아직 이에 대한 연구 결과는 거의 발표되지 않고 있다. 이러한 박막의 식각 기구를 해석하기 위해서는 먼저 플라즈마 내에 형성되는 활성종을 고찰하여야 한다.

따라서 본 연구에서는 먼저 Hiden사의 HPR-30 quadrupole mass spectrometer (QMS)와 진영테크사의 FC-UV600-2 optical emission spectroscopy (OES)을 이용하여 플라즈마 내에 형성되는 활성종을 분석하였다. 또한 식각 반응을 확인하기 위하여 식각된 시료의 표면을 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 통해 확인하였다. 이러한 실험 결과를 바탕으로 Cl<sub>2</sub>/Ar 가스 플라즈마에 의한 VO<sub>2</sub> 박막의 식각 기구를 해석하였다.

1. 고려대학교 제어계측공학과  
(충남 연기군 조치원을 서창리 208)

2. 대전대학교 IT 전자공학과

a. Corresponding Author : kwonkh@korea.ac.kr

접수일자 : 2008. 5. 8

심사완료 : 2008. 7. 14

#### 2. 실험

본 연구에서는 VO<sub>2</sub> 박막을 식각하기 위해 고진공

하에서 고밀도 플라즈마를 형성하는 Inductively Coupled Plasma (ICP) 식각 장비를 사용하였다[7]. 플라즈마 생성을 위해 챔버 상부에 유도 코일이 감겨져 있으며, 13.56 MHz의 RF 전원이 인가된다. 마찬가지로 하부 척에도 또 하나의 13.56 MHz의 RF 전원이 인가되어 독립적으로 식각될 박막에 수직으로 입사되는 이온의 에너지를 조절한다.

VO<sub>2</sub> 박막은 실리콘 기판 위에 plasma enhanced atomic layer deposition (PEALD) 방법에 의해 증착되었으며, 이때 기판의 온도는 150 °C 이하로 유지되었다[8]. VO<sub>2</sub> 박막의 식각 가스로는 Cl<sub>2</sub>와 Ar의 혼합가스를 이용하였다. 식각에 사용되는 Cl<sub>2</sub>와 Ar 가스의 총 유량은 40 sccm 으로 고정하였고, Ar 가스의 혼합비는 0 %에서 100 %까지 변화시켰다. 이때 유도코일에 인가되는 소스 전력, 하부 척에 인가되는 바이어스 전력과 공정 압력은 각각 600 W, 50 W, 6 mTorr로 고정하였다. 플라즈마 진단을 위해서 QMS를 사용하여 Cl<sub>2</sub>/Ar 가스 혼합비에 따른 플라즈마 내의 Cl 및 Cl<sub>2</sub>의 부분 압력을 측정하였다. 한편 이들 피크를 확인하기 위하여 OES를 이용하여, 각 입자의 세기를 검출하고 이들의 변화를 QMS 측정 결과와 비교하였다.

Cl<sub>2</sub>/Ar 가스 플라즈마에 의한 VO<sub>2</sub> 박막의 식각 표면 반응을 확인하기 위하여 시료의 표면을 XPS 분석하였다. XPS 분석 장비로는 VG scientific의 ESCALAB 220-IXL을 사용하였으며 X-ray source로는 Al K $\alpha$  1486.6 eV를 이용하였다. 식각이 완료된 VO<sub>2</sub> 샘플에서 Cl은 공기 중에 노출되면 쉽게 휘발되므로 Cl의 특성 피크를 검출하기 위해 식각 후에 시료를 진공 상태에서 보관하였다.

Light modulator의 구조에서 SiO<sub>2</sub> 층은 VO<sub>2</sub> 박막의 하부 물질로 사용되고, 감광막은 식각 마스크 재료로 사용된다. 이들의 식각 선택비를 추출하기 위하여, 2 cm  $\times$  2 cm 크기의 VO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> 및 PR 시료를 동시에 식각 하였으며, 식각된 VO<sub>2</sub> 박막의 두께는 Tencor Instrument의 Alpha step 500 surface profiler를 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 검토

그림 1은 Cl<sub>2</sub>/Ar 혼합비에 따른 VO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> 및 PR의 식각 속도를 나타낸 것이다. VO<sub>2</sub> 박막의 식각 속도는, 식각 가스 중에서 Ar 가스의 양이 늘어날수록 식각 속도는 증가하였으며, 반면 SiO<sub>2</sub>의 식각 속도는 Ar 가스의 양이 증가함에 따라 감소하였다. VO<sub>2</sub> 박막은 Ar 혼합비가 0.7 - 0.75일 때, 87.6 nm/min이었다. SiO<sub>2</sub>의 경우에는 식각 속도가

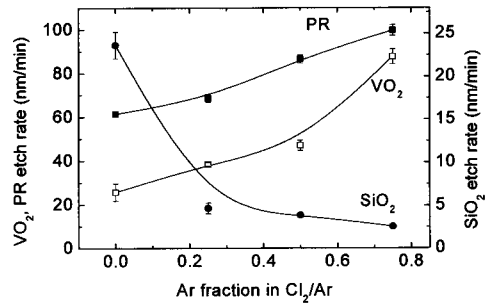


그림 1. 가스 혼합비에 따른 VO<sub>2</sub> 박막, SiO<sub>2</sub>, 그리고 감광막의 식각 속도.

Fig. 1. Etch rates of VO<sub>2</sub> thin film, SiO<sub>2</sub>, and PR as a function of Cl<sub>2</sub>/Ar mixing ratio.

Ar 혼합비가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 산화막의 식각 선택비는 Ar 혼합비가 증가함에 따라 증가함을 확인할 수 있다. 이는 SiO<sub>2</sub> 박막과의 높은 식각 선택비를 얻기 위해서는 높은 Ar 혼합비가 유리함을 의미한다. 산화막은 Ar 혼합비가 0.75인 경우에, 약 30 이상의 높은 식각 선택비가 얻어지는 반면, 감광막의 식각 선택비는 1 이하로 산화막에 비하여 극히 낮음을 보여준다.

VO<sub>2</sub> 박막의 가스 혼합비에 따른 물리적인 효과가 식각 속도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 이온 밀도 및 self-bias voltage를 추출하여 그림 2에 나타내었다. 그림을 살펴보면, Ar 혼합비가 증가함에 따라 self-bias voltage가 감소함을 확인하였다. 이는 ion bombardment energy가 감소함을 의미한다. 한편 가스 혼합비에 따른 이온 밀도의 변화를

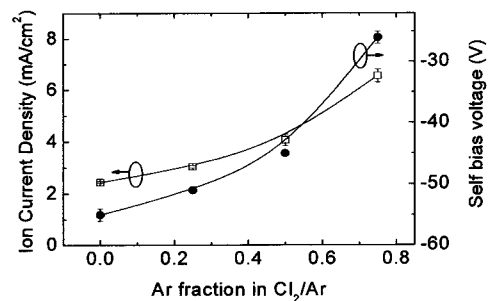
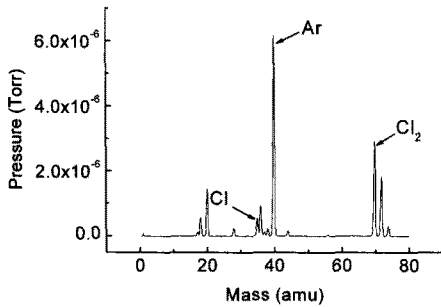


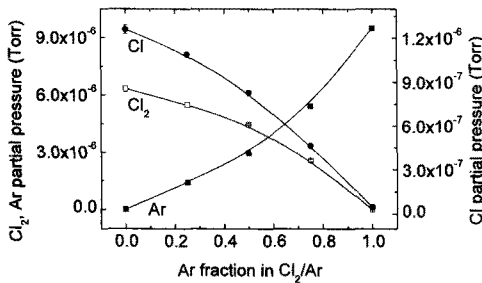
그림 2. Ar 가스 유량에 따른 ion current density 및 dc bias voltage 변화.

Fig. 2. Ion current density and dc bias voltage as a function of a Ar fraction.

살펴보면, Ar 혼합비가 증가함에 따라, 이온의 밀도는 증가함을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 그림 1에 나타난 VO<sub>2</sub> 박막의 식각 속도 변화와 비교하여 보면, 거의 유사한 경향을 보임을 확인할 수 있다. 이는 Ar 가스 혼합비가 변화됨에 따라, 플라즈마 내에 형성되는 이온의 밀도가 증가되고, 그 결과 시료의 표면에 도달하는 ion flux가 증가되어 식각속도가 증가됨을 의미한다.



(a)



(b)

그림 3. 가스 혼합비에 따른 Cl<sub>2</sub>, Cl, 그리고 Ar의 부분압력 : (a) Cl<sub>2</sub>, Cl, 그리고 Ar 스펙트럼 (Ar fraction = 75 %) (b) 가스 혼합비에 따른 peak area의 변화.

Fig. 3. Partial pressure of Cl<sub>2</sub>, Cl, and Ar as variations of Cl<sub>2</sub>/Ar mixing ratio : (a) Cl<sub>2</sub>, Cl, and Ar spectra (Ar fraction = 75 %) (b) Change of peak area.

Ar 가스 혼합비 변화에 따른 플라즈마 내에서 형성되는 각 구성 원소의 부분 압력 변화를 조사하고, 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 먼저 플라즈마 구성 원소를 확인하기 위하여, mass에 따른

부분압의 변화를 추출하여 그림 3의 (a)에 나타내었다. 그림 3의 (a)는 Ar 혼합비가 75 %인 플라즈마에서 추출되었다. 그림을 살펴보면, 35 amu에서 Cl, 40 amu에서 Ar, 70 amu에서 Cl<sub>2</sub> 성분이 검출됨을 확인할 수 있다[9]. 그림 3의 (b)는 가스 혼합비에 따른 각 원소의 부분압의 변화를 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 Ar 가스의 유량이 증가함에 따라 Cl<sub>2</sub>의 부분 압력은 감소하고, Ar의 부분압력은 증가하였으며, Cl 역시 Ar 혼합비가 증가함에 따라 부분압력이 감소함을 보인다. 이러한 현상은 Cl 라디칼은 기본적으로 Cl<sub>2</sub> 분자가 분해되어 형성되기 때문이다.

한편 플라즈마 내에 형성되는 활성 입자의 종류를 확인하기 위하여 일반적으로 OES가 사용된다[10]. 본 연구에서도 그림 3에 나타난 입자의 종류를 확인하기 위하여 OES 분석을 실시하고 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림을 살펴보면 Ar 혼합비가 증가함에 따라 Cl<sub>2</sub> (257.9 nm), Cl 라디칼 (436 nm)의 세기는 감소하는 반면 Ar (750.4 nm)는 증가하는 경향을 보인다[11]. 그림 3의 (b)와 그림 4을 비교하여 보면, Ar 혼합비가 증가함에 따라 Cl 라디칼의 부분 압력과 세기 변화가 거의 일치함을 보여준다. 따라서 그림 3의 (b)에 나타난 원소는 Cl<sub>2</sub>, Cl, 및 Ar임을 확인할 수 있다. 가스 혼합비가 VO<sub>2</sub> 박막의 표면 반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 XPS 분석을 실시하였다.

그림 5의 (a)는 V 2p 스펙트럼을 deconvolution한 것이다. 이는 Ar 가스의 혼합비가 10 %인 조건에서 식각된 시료에서 추출한 V 2p 스펙트럼을 이용하였다.

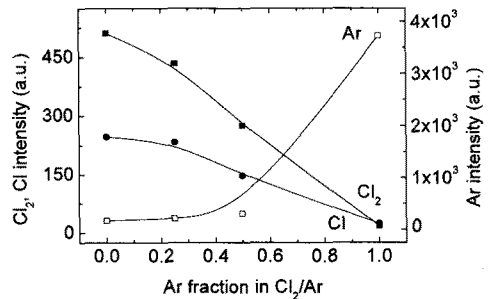


그림 4. 가스 혼합비에 따른 Cl<sub>2</sub>, Cl, 그리고 Ar 세기 변화.

Fig. 4. Intensity of Cl<sub>2</sub>, Cl, and Ar as variations of Cl<sub>2</sub>/Ar mixing ratio.

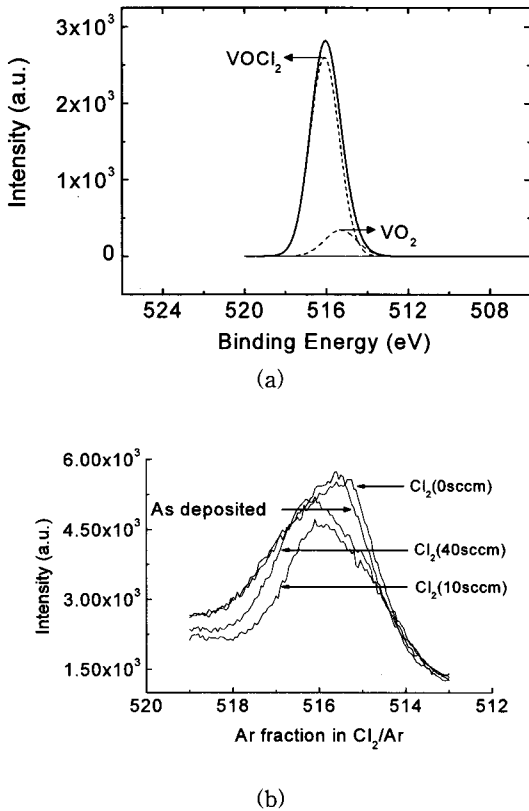


그림 5. (a) V 2p spectra deconvolution (Ar 10 %인 경우).

(b) V 2p 스펙트럼

Fig. 5. (a) V 2p spectra deconvolution (Ar fraction = 10 %).

(b) V 2p spectrum

그림을 살펴보면, V 2p 스펙트럼은 515.6 eV와 516.1 eV 결합 에너지에서 2개의 피크로 나누어짐을 알 수 있다. 이는 V 2p -O (VO<sub>2</sub>) 피크와 V 2p - O/Cl 피크에 해당된다[12]. V 와 O 또는 Cl 이 결합되면 O 와 Cl 의 전기음성도가 비슷해서 피크가 거의 유사한 결합 에너지에서 검출된다. 따라서 516.1 eV 근처에서 검출되는 피크는 V-O/Cl, 혹은 VO<sub>2</sub> 결합보다 더 많은 산소가 결합되어 높은 결합 에너지에서 검출되는 피크(V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, x/y > 2)로 해석된다.

그림 (b)는 가스 혼합비에 따른 V 2p 스펙트럼을 비교한 것이다. 그림을 살펴보면, 516.1 eV에서 검출되는 피크가 식각되지 않은 시료에서도 확인되었다. 이는 식각되지 않은 시료에서는 VO<sub>2</sub> 와

더 많은 산소가 결합되어 형성된 화합물 ((V<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, x/y > 2) 등이 함께 공존하고 있음을 보여준다. 또한 Ar 혼합비가 감소함에 따라, 즉 Cl<sub>2</sub> 혼합비가 증가함에 따라 516.1 eV 근처의 피크가 증가함을 확인할 수 있다. 이는 V-O/Cl 화합물에 기인한 피크가 증가되어 나타난 결과임을 알 수 있다.

그림 3 ~ 5의 결과로부터 플라즈마 내에 형성되는 Cl 라디칼의 밀도 변화는 식각 속도에 크게 영향을 미치지 못함을 알 수 있다. 한편 VO<sub>2</sub> 화합물을 Cl<sub>2</sub> 가스 플라즈마를 이용하여 식각하는 경우, VOCl<sub>2</sub> (Bp = 152 °C), VOCl<sub>3</sub> (Bp = 127.2 °C)[13] 등이 화합물이 형성될 것으로 예상되며, 이들의 boiling point는 상대적으로 낮다. 이는 이들 화합물의 증기압이 높을 것으로 판단된다. 이는 이들 화합물이 시료의 표면에서 쉽게 이탈될 것으로 판단된다. 그러나 Cl<sub>2</sub> 가스의 혼합비가 증가함에 따라 Cl 라디칼의 농도는 증가함에도 불구하고, VO<sub>2</sub> 식각 속도는 감소하였다. 이는 Cl<sub>2</sub> 가스의 혼합비에 따른 식각 속도의 변화를 VOCl<sub>2</sub> 혹은 VOCl<sub>3</sub> 형성으로 설명할 수 없음을 의미한다. 따라서 그림 1에 나타난 식각 속도 변화의 원인은 플라즈마 내에서 형성되는 라디칼의 농도 변화에 따른 chemical reaction 및 volatile product의 형성에 기인하는 것이 아니라, 플라즈마 내에서 형성되는 ion bombardment effect에서 그 원인을 찾아야 할 것으로 판단된다. 일반적으로 ion bombardment effect는 이온의 가속 에너지 및 ion flux에 기인하는 것으로 알려져 있다. 그림 2를 살펴보면, Ar 가스 혼합비가 증가함에 따라 ion density가 증가함을 확인하였는데, 이는 시료 표면에 도달하는 ion flux가 증가함을 의미한다. 이러한 결과를 그림 1과 비교하여 보면 거의 경향이 일치함을 보여준다. 이는 Ar 가스의 혼합비가 증가함에 따라 시료의 표면에 도달하는 ion flux가 증가하고, 그 결과 식각 속도가 증가하는 것으로 판단된다. 한편 그림 2에 나타난 바와 같이 Ar 가스 혼합비가 증가함에 따라 dc self bias voltage는 감소함을 확인하였다. 따라서 그림 1에서 나타나는 식각 속도의 원인의 주로 ion flux의 증가에 기인함을 알 수 있다. 이러한 ion flux의 증가는 VO<sub>2</sub> 표면에 존재하는 V-O 결합을 파괴하고, 그 결과로부터 형성된 oxidized vanadium과 Cl 원소가 결합하여 VOCl<sub>2</sub> 혹은 VOCl<sub>3</sub> 등을 형성하고, 이들 화합물은 상대적으로 높은 증기압으로 인하여 시료의 표면에서 쉽게 이탈되어 식각이 진행되는 것으로 판단된다. 따라서 VO<sub>2</sub> 박막의 식각 속도는 ion flux에 의한 V-O 결

합의 파괴에 의해 결정되는 것으로 판단된다. 한편 Ar 가스만을 이용하여 식각하는 경우 식각 속도는 매우 낮았다. 이는 Ar 가스 플라즈마에 의해서는 증기압이 높은  $\text{VOCl}_2$  혹은  $\text{VOCl}_3$  화합물이 형성되지 않고, 그 결과  $\text{VO}_2$  박막의 Ar 이온의 sputtering 만에 의해 식각이 진행되기 때문으로 판단된다. 낮으나, 플라즈마 내에서 형성되는 이온이 이들 화합물에 충돌하여 이들 화합물이 시료 표면에서 쉽게 이탈되는 것으로 해석된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서, ICP 식각 장치를 이용하여  $\text{VO}_2$  박막을  $\text{Cl}_2/\text{Ar}$  가스 플라즈마로 식각하였다. 공정 변수는 가스 혼합비를 변화시키면서  $\text{VO}_2$  박막을 식각하였고, 각각의 식각 조건에 따라 quadrupole mass spectrometer (QMS)와 optical emission spectroscopy (OES) 를 사용하여 라디칼 변화를 추출하였다.

$\text{Cl}_2/\text{Ar}$  가스에서 Ar 혼합비가 증가함에 따라  $\text{SiO}_2$  의 식각 속도는 감소하고, PR은 Ar 혼합비가 증가함에 따라 식각 속도가 증가하였다.  $\text{VO}_2$  박막의 경우 Ar 혼합비가 증가함에 따라 식각 속도가 증가하였으며, Ar 혼합비가 70-75 % 인 조건에서 87.6 nm/min 으로 가장 높은 식각 속도를 얻었다.  $\text{VO}_2$  박막의 식각은 ion 이 시료의 표면과 충돌하여, V-O 결합을 파괴되고, 그 결과 형성된 oxidized vanadium 과 Cl 이 결합하게 되고, 이들 V-O/Cl 화합물은 높은 증기압으로 인하여 쉽게 시료의 표면에서 이탈되는 것으로 판단된다. 이때 ion의 충돌 에너지 보다는 ion flux 량에 의해 시료 표면에서 일어나는 V-O 결합의 파괴가 좌우되는 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 논문은 지식경제부가 지원하는 국가 반도체 연구개발사업인 “나노반도체장비원천기술상용화사업”을 통해 개발된 결과임을 밝힙니다.

#### 참고 문헌

[1] F. J. Morin, “Oxides which show a metal-to-insulator transition at the neel

temperature”, Phys. Rev. Lett., Vol. 3, p. 34, 1959.

- [2] B. J. Kim, Y. W. Lee, B. G. Chae, S. J. Yun, S. Y. Oh, and H. T. Kim, “Temperature dependence of the first-order metal-insulator transition in  $\text{VO}_2$  and programmable critical temperature sensor”, Appl. Phys. Lett., Vol. 90, p. 023515, 2007.
- [3] E. Arcangeletti, L. Baldassarre, D. D. Castro, S. Lupi, L. Malavasi, C. Marini, A. Perucchi, and P. Postorino, “Evidence of a pressure-induced metallization process in monoclinic  $\text{VO}_2$ ”, Phys. Rev. Lett., Vol. 98, p. 196406, 2007.
- [4] M. B. Sahana, G. N. Subbanna, and S. A. Shivashankar, “Phase transformation and semiconductor-metal transition in thin films of  $\text{VO}_2$  deposited by low-pressure metalorganic chemical vapor deposition”, J. Appl. Phys., Vol. 92, p. 6495, 2002.
- [5] B. G. Chae, H. T. Kim, S. J. Yun, B. J. Kim, Y. W. Lee, D. H. Youn, and K. Y. Kang, “Highly oriented  $\text{VO}_2$  thin films prepared by sol-gel deposition”, Electrochem. Solid State Lett., Vol. 9, p. C12, 2008.
- [6] H. Buhay, K. J. Kogler, B. J. Whitehead, and R. C. Tiberio, “Summary abstract : Reactive ion etching of vanadium dioxide thin films”, J. Vac. Sci. Tech., Vol. A4, p. 440, 1986.
- [7] M. S. Kim, N.-K. Min, S. J. Yun, H. W. Lee, A. Efremov, and K.-H. Kwon, “On the etching mechanism of  $\text{ZrO}_2$  thin films in inductively coupled  $\text{BCl}_3/\text{Ar}$  plasma”, Microelectron. Eng., Vol. 85, p. 348, 2008.
- [8] S. J. Yun, J. W. Lim, and J. H. Lee, “Effect of plasma on characteristics of zirconium oxide films deposited by plasma-enhanced atomic layer deposition”, Electrochem. Solid State. Lett., Vol. 8, p. F47, 2005.
- [9] R. March and J. Todd, “Quadrupole ion trap mass spectrometry”, John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [10] J. W. Coburn and M. Chen, “Optical emission spectroscopy of reactive plasma : A method

for correlating emission intensities to reactive particle density", J. Appl. Phys., Vol. 51, p. 3134, 1980.

- [11] R. Payling and P. Lakins, "Optical Emission Lines of the Elements", John Wiley & Sons Ltd., 2002.
- [12] J. F. Moulder, W. F. Sticks, P. E. Sobol, and K. K. Bomben, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Physical Electronics, Inc, 1995.
- [13] M. Köhler, "Etching in Microsystem Technology", WILEY-VCH, 1999.