

고밀도 플라즈마를 이용한 SnO₂ 박막의 건식 식각 특성

김환준¹, 주영희¹, 김승한¹, 우종창¹, 김창일^{1,a}

¹ 중앙대학교 전자전기공학부

A Study on Etching Characteristics of SnO₂ Thin Films Using High Density Plasma

Hwan-Jun Kim¹, Young-Hee Joo¹, Seung-Han Kim¹, Jong-Chang Woo¹, and Chang-Il Kim^{1,a}

¹ School of Electrical and Electronics Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

(Received October 4, 2013; Revised October 21, 2013; Accepted October 23, 2013)

Abstract: In this paper, we carried out the investigations of both etch characteristics and mechanisms for the SnO₂ thin films in O₂/BCl₃/Ar plasma. The dry etching characteristics of the SnO₂ thin films was studied by varying the O₂/BCl₃/Ar gas mixing ratio. We determined the optimized process conditions that were as follows: a RF power of 700 W, a DC-bias voltage of -150 V, and a process pressure of 2 Pa. The maximum etch rate was 509.9 nm/min in O₂/BCl₃/Ar=(3:4:16 sccm) plasma. From XPS analysis, the etch mechanism of the SnO₂ thin films in the O₂/BCl₃/Ar plasma can be identified as the ion-assisted chemical reaction while the role of ion bombardment includes the destruction of the metal-oxide bonds as well as the cleaning of the etched surface from the reaction products.

Keywords: SnO₂, Etching, Inductively coupled plasma, BCl₃, XPS

1. 서론

박막트랜지스터 (thin film transistor, TFT)는 디스플레이 모드에 상관없이 공통적으로 요구되는 핵심요소로 단위 화소의 제조 표현에 필수적인 소자이다. 현재까지는 비정질 실리콘 (a-Si), 다결정 실리콘 (poly-Si) 기반의 TFT가 주로 사용되어 왔으나, 공정과 비용의 문제로 인하여 다른 대체 물질들이 연구되고 있는데, 그 중 투명 산화물 반도체 TFT는 실리콘

기반의 TFT보다 이동도가 높고, 광투과율이 높으며, 제작이 단순하다는 장점이 있어 활발하게 연구되고 있다 [1]. 지금까지 투명 산화물 반도체 TFT의 사용되는 채널층의 물질로는 ZnO, SnO₂, In₂O₃, IZO, IGO, ZTO, IGZO가 검토되어 왔다. 이중 대부분이 n-type 채널층인데 반해 SnO₂는 n-type, p-type으로 둘 다 활용할 수 있다는 장점이 있다 [2-5].

TFT의 활용성으로 볼 때, 디스플레이 구동용 소자를 넘어 집적회로에까지 적용시킬 수 있을 것으로 예상된다. 이를 위해서는 플라즈마를 이용하여 미세 선 폭의 형성 및 정밀한 패턴 전사가 가능한 비등방성 식각 기술을 이용해야 한다. 하지만, SnO₂의 건식 식각 메커니즘의 관해서는 아직 연구가 미흡한 상황이다.

본 연구에서는 ICP를 이용하여 SnO₂ 박막을 식각

a. Corresponding author; cikim@cau.ac.kr

하여, 주요 식각 변수의 변화에 따른 SnO₂ 박막의 식각 특성을 고찰하였고, 식각 메커니즘을 더욱 상세하게 규명하기 위해 X-선 광전자 분광기 (XPS)를 이용하여 SnO₂ 박막과 식각 가스의 화학적인 반응 상태를 알 수 있는 표면 분석을 실시하였다. 식각 후 표면 상태는 원자력 현미경 (AFM)을 사용하여 관찰하였고, 식각 현상 (etch Profile)은 주사 전자 현미경 (SEM)을 사용하여 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 SiO₂ 웨이퍼 위에 SnO₂ 박막을 증착한 샘플을 사용하였다. 증착하기에 앞서 SiO₂ 기판을 20분간 아세톤, 메탄올 순으로 초음파 세척을 한 후 탈이온수를 이용하여 10분 이상 세척 후, 고순도질소 가스로 건조시켜 표면의 습기를 완전히 제거하였다. SnO₂ 박막은 RF 스퍼터링 장비를 이용하여 증착 공정을 진행하였다. 박막 증착 공정은 30 sccm의 O₂ 가스, 60 W의 RF 전력의 조건에서 진행하였으며, 그때의 기판 온도는 27°C로 유지되었다. SnO₂ 박막의 두께는 약 200 nm~250 nm이다.

SnO₂ 박막의 식각 공정 조건을 연구하기 위하여 유도 결합 플라즈마 (inductively coupled plasma, ICP) 시스템을 사용하여 실험을 진행하였다. 원형 반응로 (chamber)는 알루미늄 재질로 되어있으며, 상부와 하부에 각각 13.56 MHz의 주파수를 가지는 RF 전력이 연결되었다. 반응로 상부에는 3.5회 나선형 구리 코일 안테나가 석영창에 의해 반응로 내부와 격리되어 연결되어 있으며, 석영창과 기판과의 거리는 9 cm이다. 기판 온도는 칠러를 이용하여 40°C로 유지하였다. 반응로의 내부 압력은 mechanical pump와 turbo molecular pump를 이용하여 10⁻⁶ torr까지 유지하였고, Throttle valve를 이용하여 실험 중 공정 압력을 일정하게 조절하였다.

본 실험에서는 O₂/BCl₃/Ar 가스를 이용하여 SnO₂의 식각 특성을 연구하였으며, 기본 공정 조건은 700 W의 RF 전력, -150 V의 직류 바이어스 전압, 그리고 2 Pa의 공정 압력을 유지하였다. 식각 속도를 측정하기 위하여 식각 공정 후 박막의 두께를 surface profiler를 이용하여 측정하였다. 또한 표면의 화학적 구성 및 변화를 알아보기 위하여 XPS를 이용하여 분석을 진행하였으며, 식각 후 표면 상태 및 단면 형상은 AFM과 FE-SEM을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

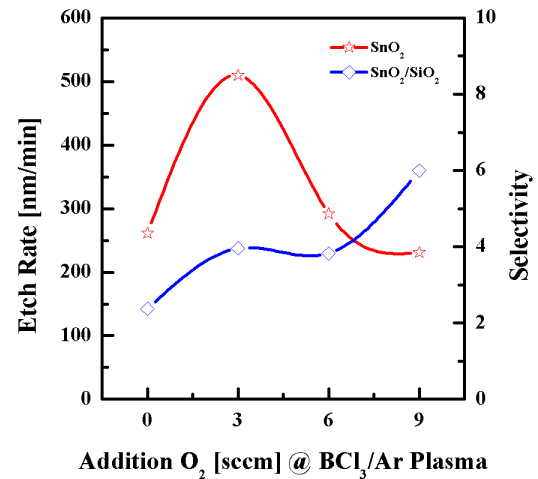


Fig. 1. The etch rates of SnO₂ thin films and the selectivity SnO₂ to SiO₂ as a function of O₂/BCl₃/Ar gas mixing ratio.

그림 1은 BCl₃/Ar=(4:16 sccm) 가스에 O₂ 가스 첨가량에 따른 SnO₂ 박막의 식각 속도와 SnO₂와 SiO₂의 식각 선택비를 나타낸다. 기본 공정 변수는 700 W의 RF 전압, -150 V의 직류 바이어스 전압, 2Pa의 공정 압력으로 고정하였다. 식각 속도의 변화를 알아보기 위하여 O₂의 첨가량을 3 ~ 9 sccm으로 변화시켜 실험을 진행하였다. O₂/BCl₃/Ar=(3:4:16 sccm) 플라즈마에서 SnO₂ 박막은 509.9 nm/min의 가장 빠른 식각 속도를 보였다. O₂ 가스의 첨가량이 3 sccm 보다 증가할수록 식각 속도는 점점 감소하는 경향을 보였다. SnO₂와 SiO₂의 선택비는 O₂의 첨가량이 증가할수록 2.37에서 6으로 증가하였다.

그림 1에서 살펴본 바와 같이, O₂ 가스의 첨가량 0 ~ 3 sccm으로 증가할 경우 식각 속도도 같이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 BCl₃/Ar 가스만을 이용하여 식각을 진행할 경우, 비휘발성 식각 부산물이 SnO₂ 박막 표면에 남지만, O₂ 가스를 3 sccm 첨가할 경우 2BCl₃ + O → B₂O₃ + 6Cl과 반응이 표면에서 일어나며, Cl 라디칼의 생성을 높여 휘발성 부산물인 Sn_xCl_y 결합을 형성하여 표면으로부터 Sn을 효과적으로 제거하도록 도와준 것으로 사료된다. 하지만 O₂ 가스의 첨가량이 3 sccm 이상일 경우, 2BCl₃ + O → BOCl + BCl + 2Cl과 같은 반응이 일어난다 [6,7]. 이

로 인해 Cl 라디칼이 감소하고 상대적으로 비휘발성 식각 부산물인 B_2O_3 가 SnO_2 박막 표면에 남아 식각 속도가 감소된다고 사료된다.

$O_2/BCl_3/Ar$ 가스의 혼합비에 따른 SnO_2 박막의 식각 메커니즘을 규명하기 위해 XPS 분석을 통하여 화학적인 반응상태를 관찰하였다. 모든 시료의 식각 공정 조건은 700 W의 RF 전력, -150 V의 직류 바이어스 전압과 2 Pa의 공정 압력으로 고정하였다.

그림 2는 $O_2/BCl_3/Ar$ 가스 혼합비에 따른 Sn $3d_{5/2}$ narrow scan spectra 분석 결과이다. 그림 2(a)는 식각 공정을 진행하기 전, 그림 2(b)는 $BCl_3/Ar=(4:16)$ sccm 플라즈마에서 공정을 진행한 후, 마지막으로 그림 2(c)는 $O_2/BCl_3/Ar=(3:4:16)$ sccm 플라즈마에서 공정을 진행한 후의 XPS narrow scan spectra이다. 식각 공정을 진행하기 전과 식각 공정을 진행한 후의 스펙트럼을 비교해 보면 각 peak들의 결합 에너지가 변화하는 모습을 관찰할 수 있다. 그림 2(a)를 보면, 486.6 eV에서 하나의 peak를 관찰할 수 있다. 이는 Sn^{4+} 로 Sn-O_x의 결합에 의한 것으로 사료된다 [8-10]. 그림 2(b)를 보면 Sn peak의 결합 에너지가 높은 쪽으로 이동한 것을 알 수 있다. 이는 BCl_3/Ar 플라즈마의 식각 공정으로 인하여 표면에서 화학적 결합이 발생했다고 사료된다. 그림 6(c)의 경우 O_2 가스의 첨가로 인해 Cl 라디칼의 생성이 활발해져 Sn과의 반응이 많이 일어났음을 알 수 있다. Cl 라디칼은 Sn과 반응하여 낮은 증기압을 가지고 있는 휘발성 부산물인 Sn-Cl, O-Cl의 형태로 결합하여 표면에서 제거되는 것을 알 수 있다. 또한 O_2 첨가로 인하여 Sn-O의 재결합이 일어나는 것으로 사료된다.

그림 3은 $O_2/BCl_3/Ar$ 가스 혼합비에 따른 O 1s narrow scan spectra 분석 결과이다. 그림 3(a)~(c)는 각각 SnO_2 박막의 식각 공정 전후의 XPS narrow scan spectra이다. 식각 공정을 진행하기 전과 식각 공정을 진행한 후의 스펙트럼을 통하여 각 Peak들의 결합에너지의 변화를 관찰할 수 있는데, 이는 플라즈마의 의한 화학적 결합에 의해 변화됐다고 사료된다. 그림 3(a)를 보면, 530.6 eV에서 단일 O 1s peak를 관찰할 수 있다. 그림 3(b)에서 보면, O peak의 결합 에너지가 높은 쪽으로 이동한 것을 알 수 있다. 또한 새로운 peak가 생긴 것을 확인할 수 있는데, 이는 B와 O가 결합한 비휘발성 식각 부산물이라고 사료된다. BCl_3/Ar 플라즈마를 이용하여 식각을 진행하였을 경우, B 라디칼이 표면의 O와 결합하여 박막 표면에 비휘발성 부산물로 남게 되는 것을 추측된다.

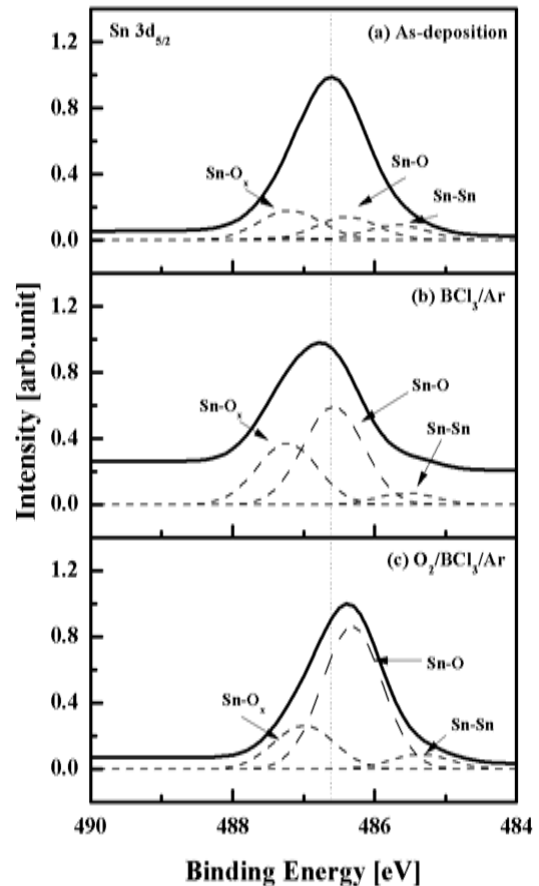


Fig. 2. Sn $3d_{5/2}$ XPS narrow scan spectrum as a function of $O_2/BCl_3/Ar$ gas mixing ratio.

또한 Cl 라디칼이 부족하여 $SnCl_4$ 보다는 $SnCl_2$ 의 화학반응이 주로 이루어졌을 것이라고 사료된다. 그림 3(c)는 $O_2/BCl_3/Ar$ 플라즈마에서 식각을 진행하였을 때의 스펙트럼을 나타낸다. 그림 3(c)에서 보면 O-B와 O_x-Sn의 intensity가 감소하는 것을 발견할 수 있다. 이는 O_2 가스를 첨가하여 식각을 하게 되면 Cl 라디칼 생성에 영향을 주어 Sn-Cl, Cl-O와 같은 비휘발성 식각 부산물을 생성하는 것으로 사료된다. 이로 인하여 상대적으로 표면에 비휘발성 식각 부산물이 적게 생성되므로 식각 속도를 증가시킬 수 있다고 추측할 수 있다. SnO_2 박막은 TFT의 채널층에 사용되는 물질이므로 식각 후 SnO_2 박막 표면의 거칠기 변화가 TFT 성능에 영향을 줄 수 있으므로 표면 분석이 중요하다. 따라서 AFM 분석을 통하여 SnO_2 박막 표면을 관찰하였다.

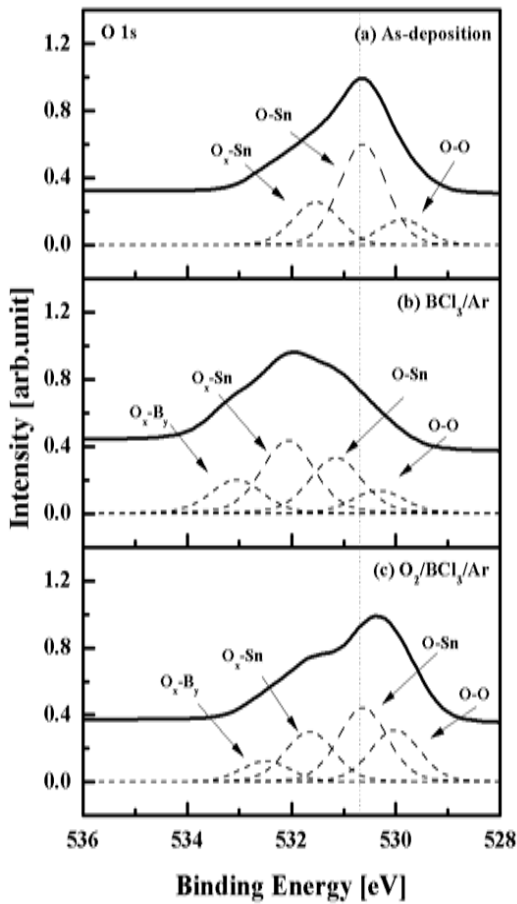


Fig. 3. Sn 3d5/2 XPS narrow scan spectrum as a function of O₂/BCl₃/Ar gas mixing ratio.

그림 4는 O₂/BCl₃/Ar 가스 혼합비에 따라 식각 공정을 진행 후 측정된 SnO₂ 박막 표면의 AFM 분석 결과이다. 그림 4(a)는 식각 전 SnO₂ 박막으로 소량의 오염물이 SnO₂ 박막에 남아있는 것을 제외하고 고른 표면을 보여주고 있다. 그림 4(b)는 BCl₃/Ar 가스로 식각 진행한 뒤의 표면으로 표면의 거칠기는 1.9 nm로 식각 전에 비하여 약 두 배 가량 거칠어진 것을 확인할 수 있다. 그림 4(c)는 O₂ 가스를 첨가하여 식각을 진행한 뒤의 표면으로 표면의 거칠기는 3.2 nm로 가장 높게 나타났다. 높은 식각 속도와 함께 비휘발성 식각 부산물이 SnO₂ 박막 표면에 존재하지 않으므로 물리적인 스퍼터링 효과에 더 큰 영향을 받기 때문에 표면이 더욱 거칠어졌다고 사료된다.

그림 5(a)와 (b)는 O₂ 가스의 첨가 유무에 따른 식각 공정 후 SnO₂ 박막의 단면 형상을 SEM으로 분석

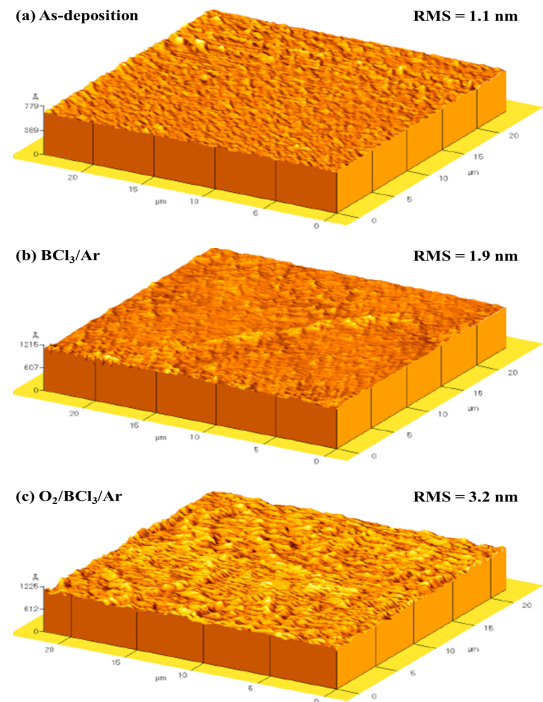


Fig. 4. AFM Analysis of the SnO₂ thin films as a function of O₂/BCl₃/Ar gas mixing ratio.

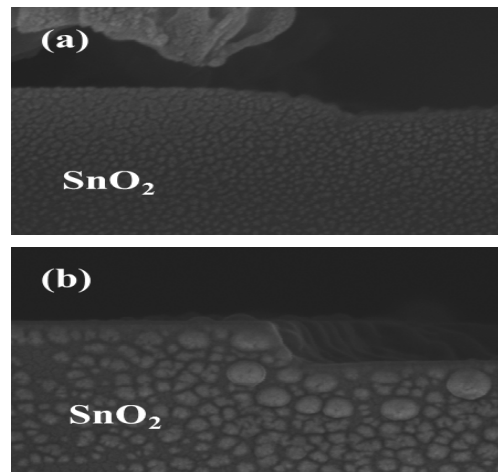


Fig. 5. Etch profile of the SnO₂ thin films as a function of O₂/BCl₃/Ar gas mixing ratio: (a) BCl₃/Ar plasma, (b) O₂/BCl₃/Ar plasma.

하였다. 그림 5(a)는 BCl₃/Ar 가스로 식각한 SnO₂ 박막의 단면 형상이고, 그림 5(b)는 O₂/BCl₃/Ar 가스로 식각한 SnO₂ 박막의 단면 형상이다. O₂ 가스를 첨가

하여 식각을 진행한 경우에 식각 형상이 비교적 비등방성을 가지는 것으로 관찰되었다. BCl_3/Ar 가스로 식각을 하는 경우 SnO_2 박막 표면에 비휘발성 식각 부산물이 남아 물리적인 스퍼터링의 효과를 감소시키므로 $\text{O}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar}$ 가스로 식각을 하는 경우에 비하여 등방성을 보이고 있는 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 유도결합 플라즈마 식각장비를 이용하여 $\text{O}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar}$ 가스 혼합비에 따른 SnO_2 의 식각 특성을 연구하였다. $\text{O}_2/\text{BCl}_3/\text{Ar}=(3:4:16 \text{ sccm})$, 700 W의 RF 전력, -150 V의 직류 바이어스 전압 그리고 2 Pa의 공정압력에서 509.9 nm/min의 최대 식각 속도를 얻었고 그 때의 SiO_2 와의 식각 선택비는 6을 얻었다. 또한 SEM 분석을 통하여 식각 후 SnO_2 박막의 가장 좋은 식각 형상을 얻을 수 있었다. 식각 공정 후, SnO_2 박막 표면에서의 화학종들을 XPS를 통하여 분석한 결과 O_2 가스의 첨가로 인하여 Cl 라디칼들의 생성이 활발해져 식각 속도에 영향을 준다는 것을 알 수 있었다.

REFERENCES

- [1] J. F. Wager, *Transparent Electronics Display Applications* (SID 07 Digest, 2007) p. 1824.
- [2] M. Prins, S. Zinnemers, J. Cillessen, and J. Giesbers, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 458 (1997).
- [3] R. Presley, C. Munsee, C. Park, D. Hong, J. Wager, and D. Keszler, *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **37**, 2810 (2004).
- [4] H. Hidenori, N. Kenji, Y. Hiroshi, K. Toshio, H. Masahiro, and H. Hideo, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 032113 (2008).
- [5] Y. Ogo, H. Hiramatsu, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Kimura, M. Hirano, and H. Hosono, *Physica Status Solidi*, **206**, 2187 (2009).
- [6] X. Yang, J. C. Woo, D. S. Um, and C. I. Kim, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **11**, 202 (2010).
- [7] S. I. Kim and K. H. Kwon, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **10**, 1 (2009).
- [8] J. Szuber, G. Czempik, R. Larciprete, and B. Adamowicz, *Sensr and Actuators*, **70**, 177 (2000).
- [9] J. Szuber, G. Czempik, R. Larciprete, D. Koziej, and B. Adamowicz, *Thin Soild Films*, **391**, 198 (2001).
- [10] M. Kwoka, L. Ottaviano, M. Passacantando, S. Santucci, G. Czempik, and J. Szubera, *Thin Solid Films*, **490**, 36 (2005).