

## BCl<sub>3</sub>/Ar 고밀도 플라즈마를 이용한 ZnS:Mn 박막의 식각 특성

김관하, 김창일, 이철인\*, 김태형\*\*  
중앙대학교, 안산공과대학\*, 여주대학\*\*

### Etching characteristics of ZnS:Mn thin films using BCl<sub>3</sub>/Ar high density plasma

Gwan-Ha Kim, Chang-Il Kim, Cheol-In Lee\*, Tae-Hyung Kim\*\*  
Chungang Univ., Ansan College of Technology\*, Yeojoo Institute of Technology\*\*

**Abstract :** ZnS:Mn thin films have attracted great interest as electroluminescence devices. In this study, inductively coupled BCl<sub>3</sub>/Ar plasma was used to etch ZnS:Mn thin films. We obtained the maximum etch rate of ZnS:Mn thin films was 2209 Å/min at a BCl<sub>3</sub>(20 %)/Ar(80 %) gas mixing ratio, an RF power of 700 W, a DC bias voltage of -250 V, a total gas flow of 20 sccm, and a chamber pressure of 1 Pa. It was proposed that sputter etching is dominant etching mechanism while the contribution of chemical reaction is relatively low due to low volatility of etching products.

**Key Words :** Zinc sulfide, Inductively coupled plasma, Etching

#### 1. 서론

II-VI족 화합물 반도체는 일반적으로 IV족이나 III-V족 반도체 보다 에너지띠 간격이 크고, 또한 빛과 상호작용이 강하기 때문에 광전기적 소자의 응용에 대하여 많은 연구가 이루어져 왔다[1, 2]. 특히 ZnS 및 ZnSe 등은 가시 영역의 청색으로부터 적색까지의 특정 파장을 낼 수 있는 에너지띠 간격을 가지고 있어 활발히 연구가 진행되어 왔다. ZnS 등과 같은 형광체에 전장을 인가하였을 때 광을 방출하는 전계발광(electroluminescence, EL) 현상은 1936년 Destriau에 의해 최초로 발견되었으며 형광체 분말을 이용한 초기의 EL은 휘도와 수명의 문제로 인해 실용화하지 못했다[3]. 이후, ZnS에 Al, Cu, Ag, Mn, Tb 등을 첨가하여 제작한 형광체는 CRT(Cathode Ray Tube), PEL(Powder Electroluminescence), TFEL(Thin Film Electroluminescence)과 같은 디스플레이의 발광재료로 사용하기 위하여 발광 특성에 관한 다양한 연구가 진행되어 왔다[4-7]. 그 중 1974년 Inoguchi 등이 ZnS:Mn EL 판발을 제조하여 실용화의 가능성을 보고한 이후 EL에 대한 연구가 큰 관심을 끌게 되었으며 ZnS:Mn EL 발광 소자는 실용단계에 와 있다[8].

따라서 본 연구에서는 BCl<sub>3</sub>/Ar 플라즈마를 이용하여 ZnS:Mn 박막을 고밀도 플라즈마를 이용하여 식각하였다. 또한 식각 변수인 가스 혼합비, RF power와 DC bias, 공정 압력의 변화에 따른 식각 속도를 a-step를 이용하여 측정하였다.

#### 2. 실험

Mn이 도핑된 ZnS 박막은 (100) Si 웨이퍼에 ZnS:Mn(99.61/0.39 wt.%) 타겟으로 RF 스퍼터링 방법을 이용하여 성장하였다. RF Power와 기판 출력은 각각 450W, 180 °C로 하였으며 증착시 반응로는 cryo pump를 이용하여 2×10<sup>-4</sup> Torr로 고정하였다.

이와 같이 증착된 ZnS:Mn 박막은 유도결합 플라즈마

시스템을 이용하여 식각하였다. BCl<sub>3</sub>/Ar 플라즈마를 ZnS:Mn 박막의 식각에 사용하였으며, 각 공정 변수는 BCl<sub>3</sub>/Ar 가스 혼합비, RF power, DC bias voltage, 공정 압력이었으며, 1 pa의 반응로 압력, 20 sccm의 총 가스유량과 23 °C의 기판 온도로 고정시켰다. 식각속도는 Tencor사의 a-step 500을 이용하여 측정되었다.

#### 3. 결과 및 검토

ZnS:Mn 박막을 ICP 식각 장비를 이용하여 식각하였다. 그림 1은 BCl<sub>3</sub>/(BCl<sub>3</sub>+Ar) 가스의 혼합비에 따른 ZnS:Mn 박막의 식각률과 식각 마스크 물질로 사용되는 SiO<sub>2</sub>와의 선택비를 나타낸 것이다. 이때 식각 공정 변수는 20 sccm의 총 가스유량, 700 W의 RF power, -200 V의 DC bias voltage, 1 Pa의 반응로 압력, 23 °C의 기판 온도로 고정시켰다. BCl<sub>3</sub> 가스를 각각 50 %, 20 %까지 첨가함에 따라 SiO<sub>2</sub>와 ZnS:Mn 박막의 식각률은 높아졌다. BCl<sub>3</sub> (20 %)/Ar (80 %)의 조건에서 ZnS:Mn 박막의 식각률은 1642 Å/min으로 가장 높았다. 이는 ZnS:Mn 박막을 식각하는데 있어서 Ar 이온에 의한 스퍼터링 효과가 더욱 크게 작용하기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 SiO<sub>2</sub>의 식각시 물리적인 스퍼터링 효과 보다는 화학적인 식각의 도움을 받는다. 이 실험을 통해서 최적화 된 가스의 혼합비를 BCl<sub>3</sub>:Ar=2:8로 결정하였고, 다양한 식각 변수에 대한 ZnS:Mn 박막의 식각 특성 실험에서는 이와 같은 조건에 고정시켰다.

그림 2는 BCl<sub>3</sub>/(BCl<sub>3</sub>+Ar)가 20 %인 조건에서 하부의 DC bias voltage는 -200 V, 반응로 압력은 1 Pa로 고정하였고 RF power를 500 W부터 800 W까지 변화시키면서 ZnS:Mn 박막과 SiO<sub>2</sub>의 식각률을 나타낸 것이다. RF power가 증가함에 따라 ZnS:Mn 박막의 식각률은 1263 Å/min에서 1910 Å/min으로 증가함을 보인다. 이는 power가 증가함에 따라 Ar 이온 및 Cl, B 라디칼의 농도가 증가하여 위의 그림 2와 같은 결과가 나타난다고 생각되어 진다.

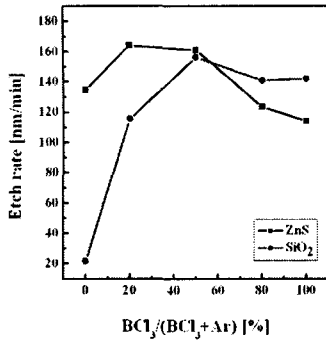


그림 1. BCl<sub>3</sub>/(BCl<sub>3</sub>+Ar) 가스 혼합비에 따른 ZnS:Mn 박막 및 SiO<sub>2</sub>의 식각률.

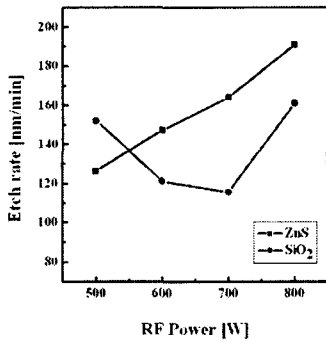


그림 2. RF Power에 따른 ZnS:Mn 박막 및 SiO<sub>2</sub>의 식각률..

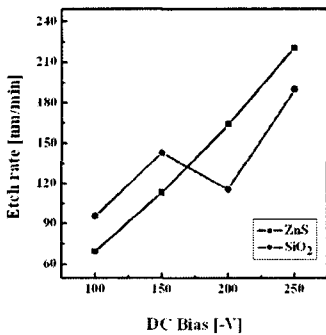


그림 3. DC Bias 변화에 따른 ZnS:Mn 박막 및 SiO<sub>2</sub>의 식각률.

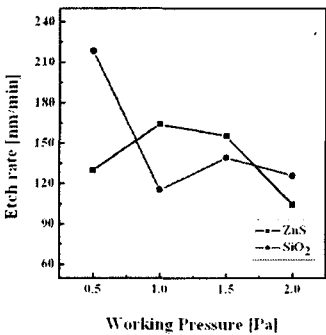


그림 4. 공정 압력에 따른 ZnS:Mn 박막 및 SiO<sub>2</sub>의 식각률.

그림 3은 DC bias voltage를 -100 V에서 -250 V로 변화시키면서 ZnS:Mn 박막 및 SiO<sub>2</sub>의 식각률을 나타낸 것이다. 이 때의 RF power는 700 W, 반응로 압력은 1 Pa, 가스 혼합비는 BCl<sub>3</sub>:Ar=2:8로 고정하였다. DC bias voltage를 -100 V에서 -250 V로 변화시킴에 따라 식각률은 695 Å/min에서 2209 Å/min으로 증가하였다. DC bias 전압이 증가하면 Ar 이온들이 웨이퍼로 향하는 충돌에너지가 증가하게 되고, 물리적인 스퍼터링 효과를 더욱 크게 하여 식각률이 증가하는 결과를 보인다고 판단된다. 그러므로 이온 충격에 의한 스퍼터링 효과가 ZnS:Mn 박막의 식각 시 식각 부산물을 제거하는데 더 중요한 요소임을 생각할 수 있다.

그림 4는 공정 압력을 0.5 Pa에서 2 Pa로 변화시키면서 ZnS:Mn 박막의 식각률 및 식각 선택비를 나타낸 것이다. 이때의 다른 공정 조건은 그림 3과 같다. 공정 압력을 변화시킴에 따라 식각률이 증가하다 감소하는 경향을 보인다. 이는 압력이 증가함에 따라 Cl 및 B 라디칼의 증가로 화학적인 반응이 증대되어 나타나는 결과라고 사료되나 압력이 계속 증가할 때는 물리적인 스퍼터링 효과가 감소되어 이후 식각률이 감소된다고 보여진다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 유도결합 플라즈마를 사용하여 ZnS:Mn 박막을 식각하였다. ZnS:Mn 박막은 화학적인 도움에 의한 물리적인 스퍼터링 효과에 의하여 식각되어 진다고 보여진다. RF Power와 DC Bias 전압의 증가에 따라 라디칼의 증가와 Ar 이온의 스퍼터링 효과의 증가 때문이라고 생각되어진다. 또한, 공정 압력이 변화에 따른 ZnS:Mn의 식각률에서 보듯이 화학적인 도움에 의한 물리적인 스퍼터링에 의한 식각을 확인할 수 있다.

#### 참고 문헌

- [1] B. Ray, II-VI compound, (pergamon press, 1969) p. 46
- [2] M. Aven and J.S. Prener, Physics and Chemistry of II-VI compounds, (North-holland, Amstrerdam, 1967) p. 423
- [3] I.F. Chang, Proc. SID, Vol. 21, p. 45, 1980
- [4] A.H. Kitai, "Solid State Luminescence", Chapman & Hall, p. 365, 1993
- [5] W.A. Thornton, Phys. Rev. Vol. 113, p. 1187, 1959
- [6] M.S. Waite and A. Vecht, Appl. Phys. Lett., vol. 19, p. 471, 1971
- [7] Y.A. Ono, H. Kawakami, M. Fuyama and K. Onisawa, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 26, p. 1482, 1987
- [8] 박진희 석사학위논문, "용액성장법에 의한 ZnS 및 ZnS:Mn 박막의 제작과 광학적 특성", 조선대학교, p. 1, 1997