

고밀도 플라즈마를 이용한 ZnO 박막의 식각 특성 분석

강찬민, 김관하, 김창일
중앙대학교 전자전기공학부

Etching mechanism of ZnO films using high density plasma

Chan-Min Kang, Gwan-Ha Kim, and Chang-Il Kim
School of Electrical and Electronics Engineering, Chung-Ang University

Abstract - ZnO 박막은 wide band gap($E_g=3.37\text{eV}$)의 direct band gap을 갖고 있기 때문에 여러 소자로의 응용가능성에 큰 기대를 하고 있는 물질이다. 본 논문에서는 소자 제조과정에서 요구되는 ZnO 박막의 식각변수에 따른 식각율과 식각특성에 관하여 연구하였으며 Inductively coupled plasma(ICP)를 사용하여 BCl_3/Ar 가스를 혼합하여 식각을 하였다. $\text{BCl}_3/\text{Ar}=8/2$ 플라즈마에서 화학적 식각의 도움을 받아 ZnO 박막의 식각율은 1724 Å/min 로 최고를 보였으며 이때의 공정 조건은 800 W 의 RF power, 400 W 의 bias power, 1 Pa 의 공정 압력이었다. 식각 시에 플라즈마 내부의 이온 거동상태를 측정하기 위해 quadrupole mass spectrometer(QMS)를 사용하여 분석하였고 식각후 ZnO 박막의 식각률은 surface profiler(KLA Tencor, $\sigma\text{-step 500}$)을 이용하여 측정하고 ZnO 박막과 B, Cl 라디칼과의 표면 반응 상태를 고찰하기 위하여 식각된 ZnO 박막의 표면을 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)로 분석하였다. XPS를 통하여 ZnO 박막과 Cl 라디칼과 반응을 하여 식각된다는 것과 낮은 휘발성으로 인하여 Ar 이온에 의한 스퍼터링 효과의 도움에 의해서 식각이 진행됨을 확인하였다.

RF power가 인가되었다. 실험을 진행할 때의 환경은 공정압력은 1 Pa 의 압력, 20 sccm 의 총 gas flow, 400 W bias power, 800 W RF power로 수행하였다. ZnO 박막을 식각한 후 식각률의 측정은 surface profiler(KLA Tencor, $\sigma\text{-step 500}$)를 사용하여 측정하였다.

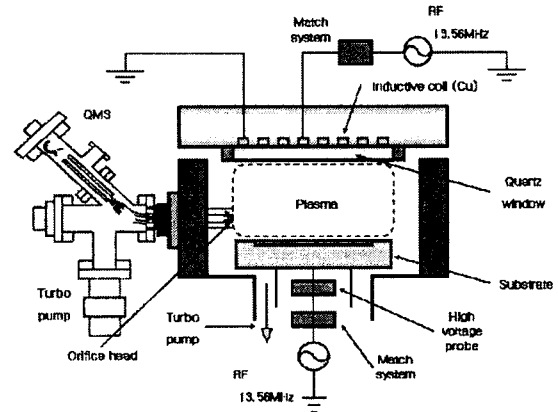
1. 서 론

디스플레이와 DVD 산업의 발전과 함께 자외선(UV) 및 청색광의 빛을 발광할 수 있는 wide band gap 반도체에 대한 연구가 꾸준히 이루어지고 있다. 이를 위해 GaN, SiC 등이 주로 wide band gap 물질로서 연구되어 왔지만, 최근 들어 ZnO 박막이 청색 및 UV 발광체로서 관심을 모으고 있다. ZnO는 wide band gap($E_g=3.37\text{ eV}$)의 direct band gap을 갖고 있기 때문에 자외선 레이저를 생성하는 발광 소자를 제작할 수 있는 반도체 재료이며, 상온에서의 엑시톤 결합에너지 (60 meV)가 크기 때문에 GaN 보다 발광효율이 더 큰 장점이 있다. 즉 LED(Light Emitting Diode), LD(Laser Diode), 자외선 검출기 등의 광소자용 반도체 재료로서의 가능성을 증명한다. 또 이 ZnO박막에 Zn^{2+} 와 이온반경이 유사한 마그네슘을 첨가하게 되면 격자상수의 큰 변화없이 밴드 갭이 증가하므로 Mg의 물분율을 조절하면 원하는 파장대의 광검출 및 발광소자의 제작이 가능하다. ZnO를 광소자 제작용 반도체 기판으로 사용하기 위해서는 에피층의 성장이 필수적인데, ZnO와 비슷한 특성을 가진 GaN에 비해 Si 기판위에서의 에피층 성장이 더 쉽다. 예를 들면 유기화학 금속 증착 법에 의하여 기판 위에 GaN을 에피텍셜 하는데는 1000 Å 이상의 고온이 요구되는 데 비해 ZnO는 500 Å 의 상당히 낮은 온도로도 에피텍셜이 가능하다. 앞서 말한 바와 같이 이러한 좋은 특성을 지닌 ZnO를 적용시키기 위해 저비용으로 고품질 대구경화를 구현하기 위해서 많은 분야에서 연구가 되어지고 있지만 고집적, 초고밀도를 원하는 소자 디바이스를 구현하기 위한 단위공정에서의 문제점들에 대한 해결방안이 제대로 제시 되어있지 않은 상태이다. 그 단위공정 중에서도 식각에서는 현재 Ar 입자에 의한 물리적인 식각의 증가[1, 2] 또는 Cl 입자와 Ar 입자의 상호작용에 의한 Cl 분자해리의 새로운 채널 형성[3] 등이 몇몇 저자에 의해 제시되었으며 각각의 가스의 대한 분석이나 많은 부분이 진행되어진 상태이다. 하지만 실제 공정에서 사용되는 혼합 가스 플라즈마에 있어서는 그 정확한 메커니즘과 식각에 대한 연구가 미흡한 상태이다.

이번 연구에서는 RF magnetron sputtering 법을 사용하여 증착한 ZnO 박막을 ICP를 이용하여 식각을 하고 RF power, bias power, gas ratio의 식각 변수에 따라 식각 메커니즘을 연구하였다.

2. 실험

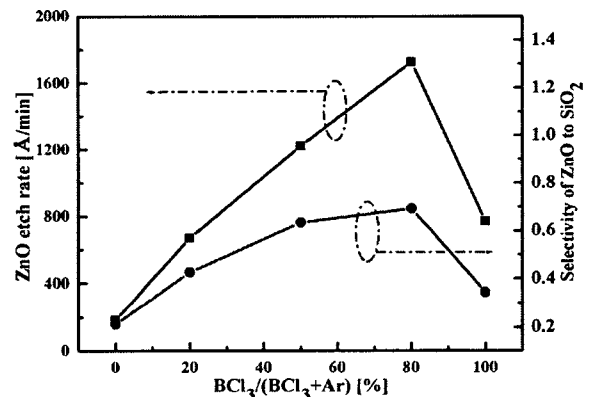
ZnO 박막 형성은 RF magnetron sputtering를 사용하여 막을 증착하였으며 식각에 사용된 ICP는 Al_2O_3 로 어노다이징 되어진 substrate electrode와 반응로의 내경은 26 cm 이다. ICP 플라즈마를 형성하기 위한 안테나는 3.5 회 타원형으로 둘러 싸여진 구리 코일 형태이고, 13.56 MHz 의 주파수를 가지는 1.2 kW RF power가 인가되었다. 안테나는 24 mm 두께의 석영으로 반응로와 격리되어 있다. 플라즈마가 발생하는 유효 높이는 9 cm 이다. 그리고 기판에 도달하는 이온의 에너지를 조절하기 위하여 하부에 13.56 MHz 의



〈그림 1〉 ICP 장비 구조도

3. 결과 및 검토

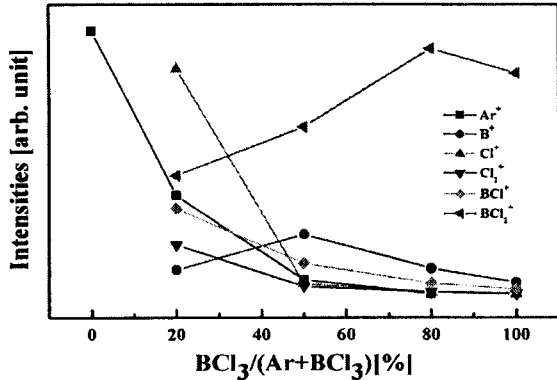
ZnO 박막의 식각은 ICP를 사용하여 식각 하였고, BCl_3/Ar 의 가스혼합비를 변화시키면서 ZnO 박막의 식각 속도와 ZnO 박막에 대한 SiO_2 에 대한 선택비를 측정하였다. 다른 식각 공정 변수는 800 W 의 RF power, 400 W 의 bias power, 1 Pa 의 반응로의 압력으로 고정하였다.



〈그림 2〉 $\text{BCl}_3/(\text{BCl}_3+\text{Ar})$ 플라즈마에 대한 ZnO와 SiO_2 의 식각률 및 식각 선택비의 변화(RF power: 800 W ; 기판 bias power: 400 W ; 공정압력: 1 Pa)

그림 2는 BCl_3 첨가에 대한 ZnO와 SiO_2 의 식각 선택비를 나타내고 있다. 80% $\text{BCl}_3/20\%$ Ar 조건에서 ZnO의 최대 식각 속도는 1724 Å/m 이었다. 그림 2에 나타난 바와 같이 BCl_3 첨가량을 20% 에서 80% 까지 증가 시키며 따라 ZnO의 식각 속도는 증가하였다. BCl_3 첨가에 대한 식각 속도의 가스 혼합비에 대한 의존성은 Cl_2 분자, Cl 및 Ar 라디칼의 밀도의 변화로 설명될 수 있다. BCl_3 가스를 20% 에서 100% 까지 첨가함에 따라 Cl 라디칼 밀도는 증가한다. 여기된 Ar 이온이 Cl_2 혹은 BCl_3 과 충돌하여 Cl 라디칼로 해리 시키는데 도움주는 "penning ionization"에 의하여 Cl의 부피 밀도가 증가 한 것으로 판

단된다. 또한 BCl_3 가스가 100% 일때는 상대적으로 식각률이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 ZnO 박막은 BCl_3 의 화학적인 메커니즘에 의해서 식각률이 증가하는 것을 보이고, Ar^+ 의 물리적인 스퍼터링 효과가 가미되어 더욱 식각률을 높게 한다고 판단된다. ZnO 박막이 물리적인 스퍼터링 효과보다 화학적인 메커니즘에 의해 식각률이 높다고 판단 할 수 있는 근거는 Ar 가스의 100% 일때와 BCl_3 가스 100% 일때를 비교해 보면 알 수 있다.



〈그림 3〉 BCl_3/Ar 플라즈마에서 BCl_3 가스첨가에 따른 Ar^+ , B^+ , Cl^+ , Cl_2^+ , BCl_3^+ , BCl_2^+ 이온의 상대적 밀도 변화

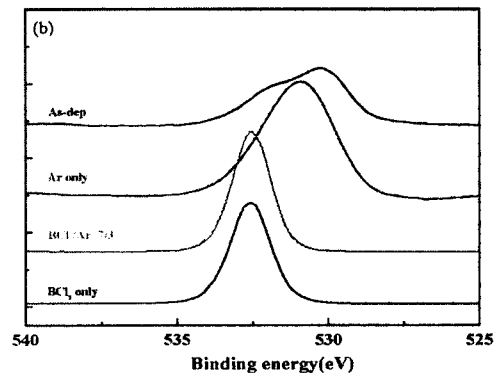
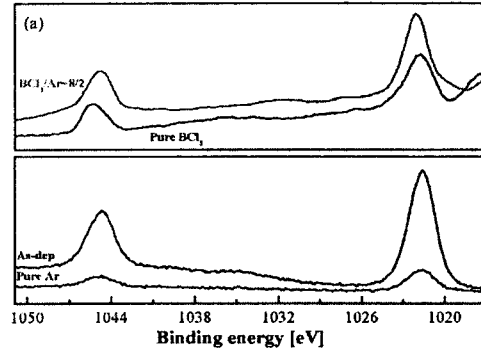
BCl_3 가스 첨가에 따라 플라즈마 내부 이온의 거동을 이해하기 위해서 QMS를 이용하여 BCl_3/Ar 플라즈마 특성을 분석하여 보았다. 그림 3은 QMS를 이용하여 Ar 플라즈마에 BCl_3 의 첨가량에 따른 Ar^+ , B^+ , Cl^+ , Cl_2^+ , BCl_3^+ , BCl_2^+ 이온의 상대적인 밀도를 구한 결과이고 표 1은 Ar^+ 이온이 BCl_3 로부터 Cl 라디칼로 해리시키는 화학식을 보여주었다. 그림 3에 보는 바와 같이 BCl_3 가스를 첨가하였을 때 Cl^+ 이온 밀도는 증가한다. 그러나 20% 이상 BCl_3 가스를 첨가하였을 때는 BCl_3 에 비해 상대적으로 Ar^+ 의 양이 적어지기 때문에 Ar^+ 이 BCl_3 가스를 충분히 해리 시키지 못하여 Cl 라디칼이 감소한다고 판단되고, B 라디칼과 Cl 라디칼 사이에 재결합이 존재하는 것도 Cl 라디칼의 밀도를 적게 하는 요인이 된다고 예상된다. BCl_2^+ 의 발생은 BCl_2 와 BCl_3 의 이온화도에 의하여 결정된다. ZnCl_2 의 기화점은 290 K로 휘발성이 높고, 화학적 식각에 중요한 요인으로 Cl 원자들이 ZnCl_2 를 형성하고 Ar^+ 이 ZnCl 을 ZnO 박막 표면에서 제거하는데 영향을 미치는 것으로 판단된다. BCl_3 가스의 첨가량이 많아질수록 이온의 선속은 감소하고 Cl 의 선속은 증가한다. 그림 3에서 나타내듯이 BCl_3 의 가스의 첨가량이 80% 일때 BCl_2^+ 가 가장 많은 것을 나타내고 있다. 즉 BCl_3 80% 일때 식각률이 가장 좋고 BCl_2 와 BCl_3 의 양이 많아짐에 따라서 BCl_2^+ 가 많아지고 이로 인해 화학적인 식각이 활발해 짐을 알 수 있으며 화학적인 식각과 물리적 스퍼터링 식각이 동시에 이루어져야 최고의 식각환경을 만들 수 있다고 사료된다.

〈표 1〉 BCl_3/Ar 플라즈마에서 화학반응에 따른 이온화 에너지

	process	E_{th}
R1	$\text{BCl}_3 + e \rightarrow \text{BCl}_2 + \text{Cl}$	4.61
R2	$\text{BCl}_3 + e \rightarrow \text{BCl} + 2\text{Cl}$	5.65
R3	$\text{BCl}_3 + e \rightarrow \text{BCl}_2^+ + \text{Cl}$	12.6
R4	$\text{BCl}_3 + e \rightarrow \text{BCl}^+ + 2\text{Cl}$	20.02
R5	$\text{BCl}_3 + e \rightarrow \text{BCl}_2 + \text{Cl}$	23.45
R6	$\text{BCl}_3 + e \rightarrow \text{BCl}_2 + \text{Cl}$	0.14
R7	$\text{Ar} + e \rightarrow \text{Ar}$	15.76
R8	$\text{Cl} + e \rightarrow \text{Cl}$	13.5

그림 4는 BCl_3 가스 혼합비에 따라 식각 한 ZnO 박막 표면에서 추출한 XPS의 narrow scan 스펙트럼이다. BCl_3/Ar 의 가스혼합비를 변화시키는 동안 식각 공정 변수는 800 W의 RF power, 400 W의 bias power, 1 Pa의 반응로의 압력 그리고 공정시간은 30초로 고정하였다. 그림 4 (a)의 Zn 2p narrow scan 스펙트럼에서 보는 바와 같이 BCl_3 plasma 상태에서 식각한 표면에 대해서만 1023.1 eV 와 1021.9 eV에서 $\text{Zn}-\text{Cl}$ peaks 가 나타났다. 이는 Cl 라디칼의 높은 선속으로 인하여 ZnO 표면에서 화학적인 작용이 가장 활발히 일어났을 뿐만 아니라 반응 생성물에 대한 가장 낮은 이온의 도움 탈착률을 보인 것으로 볼 수 있다. 즉, BCl_3 가스의 농도를 증가시킬수록 반응생성물에 의해서 식각된 표면의 식각 부산물이 증가 된다는 것이다. 그림 4(b)는 ZnO 박막의 스펙트럼에서 530.25 eV 와 531.08 eV의 결합에너지를 가지는 2가지의 중첩되는 피크가 나타남을 볼 수 있다. 이것은 첫째 $\text{O}-\text{Zn}$ 결합에 관련된 것으로 판단할 수 있다. 순수한 Ar 가스의 플라즈마 상태로만 식각을 하였을 경우에는 531.08 eV에서의 피크의 강도가 눈에 띄게 증가되는 것을 볼 수 있고 530.25 eV에서의 $\text{O}-\text{Zn}$ 피크의 강도가 감소함을 볼 수 있다. 이것은 Ar^+ 이온의 충돌로 인해 금속-산화물

결합이 깨지고 ZnO 격자구조에서 더 많은 자유 산소가 생성되기 때문에 판단된다. 하지만 BCl_3 가스가 포함된 플라즈마 상태에서는 두 경우의 피크가 모두 감소함을 볼 수 있다. 이는 Ar 가스에 BCl_3 를 첨가함으로써 인해 Zn 와 Cl 라디칼과의 화학적인 반응으로 인해 더 빠르게 깊게 산화물 결합을 깰 뿐만 아니라, $\text{Cl}-\text{O}$ 결합의 형성으로 인해 자유 산소가 제거되어 식각이 증가된다는 것을 알 수 있다.



〈그림 4〉 BCl_3 가스 혼합비에 따라 식각된 ZnO 박막 표면의 (a) Zn 2p 와 (b) O 1s의 XPS narrow scan 스펙트럼

3. 결 론

본 논문에서는 ICP를 사용하여 ZnO 박막을 식각하였다. BCl_3/Ar 플라즈마를 이용한 ZnO 박막의 식각에서는 BCl_3 가스의 농도가 증가될수록 그리고 RF power와 기판의 bias power와 공정 압력이 증가할수록 ZnO 박막의 식각 속도가 증가하다가 일정 한계점 이후에는 식각률이 감소하였다. 80% $\text{BCl}_3/20\%$ Ar 조건에서 ZnO 의 최대 식각률은 1724 Å/min이었으며 SiO_2 에 대한 식각 선택비는 0.69였다. BCl_3/Ar 플라즈마 상태에서 ZnO 박막의 식각 메커니즘은 Ar^+ 이온의 충돌 에너지가 표면에서의 화학적인 작용의 활성을 도와주면서 향상된 식각 특성을 보이게 되고 비휘발성의 식각 생성물이 증가되는 스퍼터 효과의 효과로 말미암아 더욱 증가된 것으로 보인다.

〔참 고 문 헌〕

- [1] Y. B Hahn, J. W. Lee, G. A. Vawter, R. J. Shul, C. R. Abernathy, D. C. Hays, E. S. Lambers, and S. J. Pearton, "Reactive ion beam etching of GaAs and related compounds in an inductively coupled plasma of Cl_2 - Ar mixture", J. Vac. Sci. Technol. B, vol. 17, p. 334, 1999.
- [2] T. Shibano, K. Nakamura, T. Takenaga, and K. Ono, "platinum etching in Ar/Cl_2 plasmas with a photoresist mask" J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 17, p. 799, 1999.
- [3] E. M. Vrublevsky, A. V. Gusev, and A. G. Zhidkov, "Chemical composition and etch rates of mono-Si for Cl_2 - Ar plasma," High Energy Chem., vol. 24, p. 356, 1990.