

Etch selectivities of mask materials for anisotropic dry etching of gas sensing ZnO and SnO₂ films

Jong Cheon Park and Hyun Cho^{*,†}

Department of Nano Fusion Technology, Pusan National University, Gyeongnam 627-706, Korea

^{*}Department of Nanomechanics Engineering, Pusan National University, Gyeongnam 627-706, Korea

(Received July 15, 2011)

(Revised August 4, 2011)

(Accepted August 5, 2011)

Abstract Etch selectivities of mask materials to ZnO and SnO₂ films were studied in BCl₃/Ar and CF₄/Ar inductively coupled plasmas for fabrication of nanostructure-based gas sensing layer with high aspect ratios. In 25BCl₃/10Ar ICP discharges, selectivities of 5.1~6.1 were obtained for ZnO over Ni while no practical selectivity was obtained for ZnO over Al. High selectivities of 7~17 for ZnO over Ni were produced in 25CF₄/10Ar mixtures. SnO₂ showed much higher etch rates than Ni and a maximum selectivity of 67 was observed for SnO₂ over Ni.

Key words Etch selectivity, SnO₂, ZnO, Mask material, ICP etching, Nano gas sensors

가스 센서용 ZnO, SnO₂ 박막의 이방성 식각을 위한 mask 재료의 식각 선택도 조사

박종천, 조현^{*,†}

부산대학교 나노융합기술학과, 경남, 627-706

^{*}부산대학교 나노메카트로닉스공학과, 경남, 627-706

(2011년 7월 15일 접수)

(2011년 8월 4일 심사완료)

(2011년 8월 5일 게재확정)

요약 고이온밀도 플라즈마 식각에 의한 고종횡비, 고이방성을 갖는 ZnO, SnO₂ 나노 구조 가스 감응층 형성을 위하여 mask 재료들과의 식각 선택도를 조사하였다. 25BCl₃/10Ar ICP 플라즈마에서는 ZnO와 Ni 간 5.1~6.1 범위의 식각 선택도가 확보된 반면에 Al의 경우 효율적인 식각 선택도를 확보할 수 없었다. 25CF₄/10Ar ICP 플라즈마에서는 ZnO와 Ni 간에 7~17 범위의 높은 식각 선택도를 얻을 수 있었다. SnO₂는 SnF_x 식각 생성물의 높은 휘발성에 기인하여 Ni에 비해 매우 높은 식각 속도를 나타내었고, 최고치 약 67의 매우 높은 식각 선택도를 확보하였다.

1. 서론

가스 센서는 자동차, 우주항공, 전력, 제철, 등 다양한 산업 분야에 있어서 극한 산업 환경에서의 생산 공정 및 제품의 품질관리, 에너지 효율 관리를 위한 각종 측정 작업을 가능케 할 뿐만 아니라 최근 환경과 건강에 대한 사회적 관심이 급증함에 따라 인체에 유해한 환경에 노출될 가능성으로부터 인간을 보호하는 소위 “인간의 6번째 감각기관”으로서의 기능을 수행한다. 현재 전 세계적

으로 활용되고 있는 가스센서는 CO, CO₂, NO_x, H₂ 및 CH₄ 등의 가스가 존재하는 환경 하에서 발생하는 전기적 특성 변화를 이용하여 특정 가스 검출이 가능한 SnO₂, ZnO, TiO₂, Fe₂O₃, WO₃ 등의 전이금속 산화물을 모재료(base materials)로 이용하고 있다.

최근 이들 전이금속 산화물의 나노구조를 기반으로 한 가스센서는 더 큰 비표면적을 확보할 수 있어 기존 bulk 형 또는 박막형 가스센서에 비해 더 우수한 가스 감응도와 선택도 특성을 나타내는 것으로 보고된 이래 나노 가스센서 소자 개발에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 나노 구조 기반 가스 센서의 제반 특성과 응용성은 나노 구조물의 화학적 조성, 직경, 종횡비, 배향성 등을 얼마나 잘 제어할 수 있는지에 의해 좌우된다. 현재까지

[†]Corresponding author

Tel: +82-55-350-5286

Fax: +82-55-350-5289

E-mail: hyuncho@pusan.ac.kr

보고된 국내·외 연구결과에 의하면 많은 연구자들이 구조 물질의 화학적 조성을 조절하는 것이 가능하고, 비교적 간단한 실험장치로 나노 구조물 성장이 가능한 상향식(bottom-up) 방식의 열화학증착공정을 통하여 나노 구조 기반 가스 센서를 제조하고 있는 추세이다[1-4].

열화학증착공정 등을 이용함으로써 나노 구조물을 제조하는 상향식 공정은 소자 스케일의 한계를 분자 수준까지 확대하는 것이 가능한 반면에 기능성 나노 구조물의 패터닝 및 배향이 쉽지 않아서 나노 구조 제어 범위가 제한적이고 이들의 성장 재현성 또한 낮은 문제점들을 안고 있으며, 이를 극복하기 위한 공정기술 개발에 많은 관심이 집중되고 있다[5-7]. 반면에 나노 lithography 공정과 고이온밀도 플라즈마(high density plasma) 식각 공정을 조합한 하향식(top-down) 공정은 기존 상향식 공정의 단점을 극복할 수 있을 뿐만 아니라 나노 구조 기반 가스 센서 소자를 대면적으로 생산하는 것이 가능한 기술적 대안으로 부각되었다[8-10].

하향식 공정에 의한 가스 감응 재료의 나노 구조물 형성에 있어서 핵심공정 중의 하나는 고이온밀도 플라즈마 식각으로 가스 감응층 즉, 미세한 직경을 갖는 나노 구조물을 높은 종횡비로 형성하는 것이다. 이를 위해서는 가스 감응 재료 층을 빠른 속도로 정밀하게 식각하는 동시에 높은 이방성과 종횡비를 확보하는 것이 필요하며, 식각 대상물인 산화물 박막과 높은 식각 선택도를 나타내는 mask 재료를 확보하는 것 또한 중요하다. 본 논문에서는 나노 가스 센서용 재료로 가장 널리 이용되는 SnO₂ 및 ZnO 박막에 높은 종횡비와 이방성을 갖는 나노 구조물을 고이온밀도 플라즈마 식각으로 형성하는 공정에 적합한 mask 재료에 대한 연구를 수행하였다. BCl₃/Ar 및 CF₄/Ar 유도결합 플라즈마(ICP)에서 플라즈마 조성, ICP source power, rf chuck power 등의 공정 변수들을 변화시킨 다양한 조건 하에서 각 mask 재료들의 식각 선택도를 비교 분석하였다.

2. 실험과정

순도 4N의 산화물 target을 사용하여 직경 4인치의 SiO₂/Si 웨이퍼 상에 SnO₂와 ZnO 박막을 각각 증착하였다. 산화물 박막 증착 시 아르곤과 산소 가스를 일정 비율로 섞은 혼합 가스를 스퍼터링 가스로 사용하였고, 30 mTorr 압력, 승온 조건 하에서 1 μm의 두께로 증착하였다. 증착된 산화물박막 표면에 photoresist(PR), aluminum 또는 nickel 등의 mask 층을 각각 spin coating, 열/전자빔 증발(thermal/e-beam evaporation)을 통하여 형성한 후 photolithography와 lift-off 공정을 조합한 과정을 통하여 패터닝하였다. 패터닝된 산화물 박막의 고이온밀도 플라즈마 식각은 planar type 유도결합플라즈마(inductively coupled plasma, ICP) 식각장치를 이용하여 수행하였다. ICP source의 주파수는 13.56 MHz, 최고 용량은 1000 W이며, 시편은 13.56 MHz, 최고 450 W의 rf power가 연결되고 He 가스로 냉각되는 chuck위에 위치한 Si carrier wafer 위에 장착하였다. 식각 가스로는 BCl₃/Ar 및 CF₄/Ar 가스를 각각 사용하였으며 총유량은 15~35 sccm, 압력은 2~50 mTorr로 유지하였다. 플라즈마 조성, ICP source power, rf chuck power 및 압력 등을 변화시킨 다양한 조건 Mask 층을 제거한 후 stylus profilometry, FE-SEM, AFM 등의 장비를 이용하여 식각 속도, 식각 선택비, 표면 특성 및 측벽각(sidewall angle) 양상 등을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 25BCl₃/10Ar ICP 플라즈마(400 W source power, 5 mTorr)에서 rf chuck power 변화에 따른 ZnO, Ni의 식각속도(좌측)와 ZnO와 Ni 간 식각 선택도(우측)를 나타내었다. Rf chuck power가 증가함에 따라 ZnO

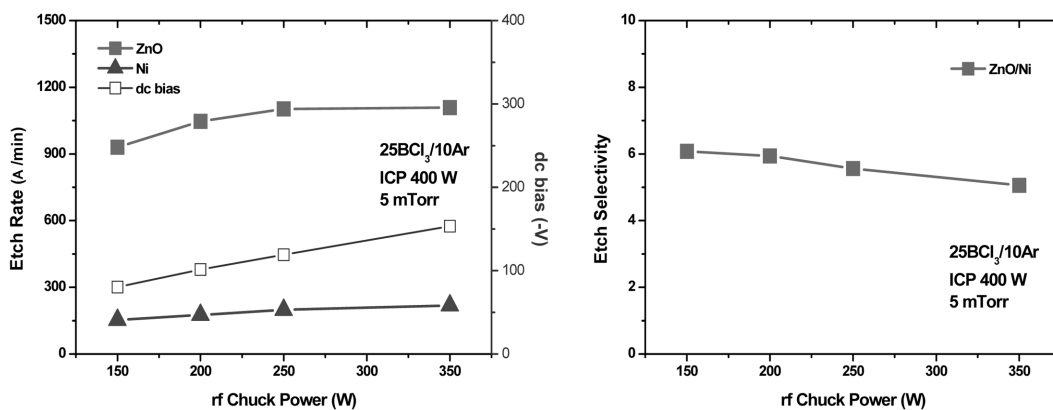


Fig. 1. ZnO and Ni etch rates (left), and etch selectivity for ZnO over Ni (right) as a function of rf chuck power in 25BCl₃/10Ar ICP discharges (400 W source power, 5 mTorr).

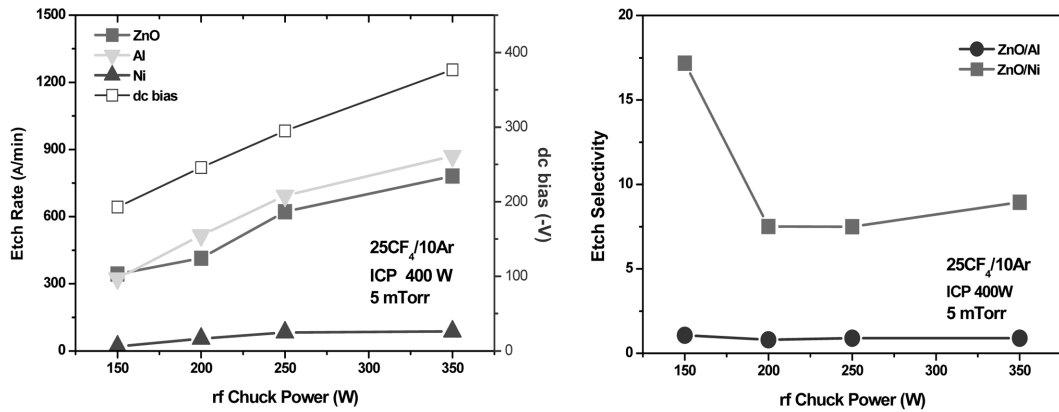


Fig. 2. Material etch rates (left) and etch selectivities for ZnO/Al and ZnO/Ni (right) in 25CF₄/10Ar ICP discharges (400 W or 700 W source power, 5 mTorr).

와 Ni의 식각속도가 처음에는 증가하다가 200 W 이상의 조건에서는 증가세가 둔화되어 주목할 만한 변화를 나타내지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과는 이 조건들 하에서의 식각이 플라즈마 내의 chlorine radical과 박막 표면 원자들 간의 화학적 반응에 의해 지배되고 있음을 의미한다. Rf power가 증가함에 따라 플라즈마 내에 존재하는 이온들이 가지는 평균에너지는 증가하게 되고, 이들 이온들의 포격(ion bombardments)에 의해 플라즈마 내에서 활성화된 chlorine radical들이 박막 표면에 도달한 후 표면 원자들과의 화학적 반응을 통해 식각 생성물을 형성하기 이전에 제거되는 결과로 사료된다. ZnO가 Ni에 비해 더 높은 식각속도를 나타내는 것은 chlorine radical들과 반응을 통해 형성되는 ZnCl_x 식각 생성물(ZnCl₂: b.p. 756°C)이 NiCl_x 식각 생성물(NiCl₂: m.p. 1001°C)에 비해 더 높은 휘발성을 가지기 때문으로 판단되며 5.1~6.1의 식각 선택도를 나타냄을 확인하였다. PR mask의 경우 식각 이후 심각한 손상 및 열화가 진행되어 식각 선택도 측정이 불가능하였다. 또한, Al의 경우 AlCl_x 식각 생성물(AlCl₃: subl. 182.7°C)의

휘발성이 ZnCl_x 식각 생성물보다 더 높기 때문에 ZnO보다 더 높은 식각속도를 나타내었다. 따라서 BCl₃/Ar ICP 플라즈마 조건하에서는 Al이 mask 재료로 적절하지 않음을 확인하였다.

25CF₄/10Ar ICP 플라즈마(400 W source power, 5 mTorr)에서 rf chuck power 변화에 따른 ZnO, Al, Ni의 식각속도(좌측) 및 ZnO와 두 mask 재료 간의 식각 선택도(우측)를 Fig. 2에 도시하였다. Fig. 1에 제시한 25BCl₃/10Ar ICP 플라즈마에서와 달리 rf chuck power가 증가함에 따라 ZnO와 Al 식각 속도가 계속적으로 증가하는 양상을 나타내고 있다. 이러한 양상은 충분한 농도의 fluorine radical이 이 두 박막의 표면에 공급됨에 따라 ZnF_x(ZnF₂: b.p. 1500°C), AlF_x(AlF₃: m.p. 1291°C) 식각 생성물 형성이 활성화되고, 이온 포격에 의한 후속적인 식각 반응물 제거가 원활히 진행됨으로써 식각의 화학적 요소(chemical component)와 물리적 요소(physical component)간의 적절한 균형을 이루고 있는 결과로 해석된다. 그러나 ZnF_x, AlF_x 두 식각 생성물의 휘발성에 있어서 큰 차이가 없기 때문에 거의 동일한 식각 속도가

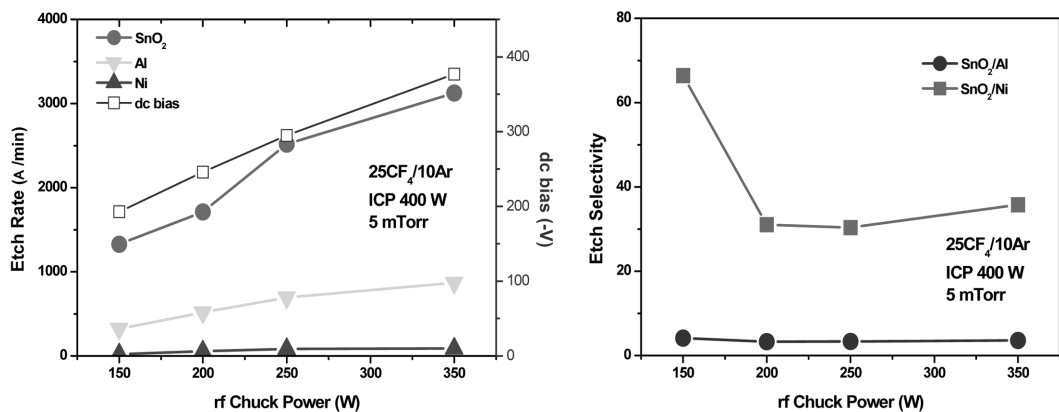


Fig. 3. Material etch rates (left) and etch selectivities for SnO₂/Al and SnO₂/Ni (right) in 25CF₄/10Ar ICP discharges (400 W or 700 W source power, 5 mTorr).

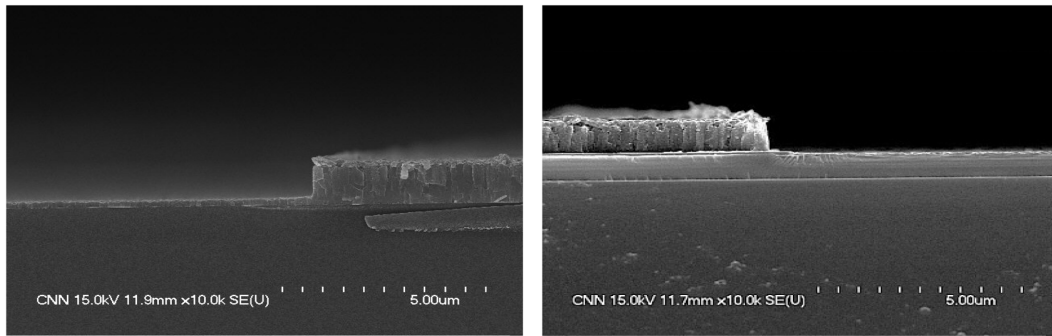


Fig. 4. Cross-sectional FE-SEM micrographs of features etched into ZnO (left) and SnO₂ (right) using 10CF₄/5Ar ICP discharges (500 W source power, 250 W rf chuck power, 5 mTorr).

언어집에 따라 1.0에 근접한 매우 낮은 식각 선택도를 확보할 수 있었다. 반면에 Ni의 경우에는 NiF_x(NiF₂; b.p. 1750°C) 식각 생성물의 휘발성이 ZnF_x 식각 생성물에 비해 상대적으로 낮은 동시에 rf chuck power가 증가하여도 식각 속도가 현저하게 증가하지 않고 포화되는 경향을 나타내었다. 그 결과 7~17 범위의 높은 식각 선택도를 얻을 수 있었다.

Fig. 3은 25CF₄/10Ar ICP 플라즈마에서 rf chuck power 변화에 따른 SnO₂와 mask 재료들의 식각속도(좌측)와 SnO₂와 Al, Ni mask 재료 간의 식각 선택도(우측)를 보여준다. 좌측 그래프에서 보는 바와 같이 SnO₂ 식각속도는 rf chuck power에 대한 강한 의존성을 나타내어 rf chuck power가 증가함에 따라 식각 속도가 지속적으로 증가하고 있다. 이러한 결과는 Fig. 2에서 설명한 ZnO와 Al의 경우와 마찬가지로 SnF_x 식각 생성물(SnF₄: subl. 705°C, SnF₂: b.p. 853°C) 형성과 후속적인 이온도움에 의한 식각 생성물 제거(ion-assisted desorption)간의 균형을 이룰 수 있는 최적의 이온-neutral 간 비율이 유지되고 있음을 의미한다. SnO₂ 박막은 25CF₄/10Ar 플라즈마에서 최고 3100 Å/min의 매우 높은 식각 속도를 나타내었다. 또한 SnF_x 식각 생성물이 NiF_x 식각 생성물에 비해서 현저하게 높은 휘발성을 가짐에 따라 최고 67, 최저 30의 매우 높은 식각 선택도를 확보할 수 있었다. SnO₂와 Al 간의 경우에는 Ni에 비해 크게 낮은 식각 선택도(3.3~4.1)를 얻을 수 있었다.

Fig. 4에 각각 ~1500 Å 두께의 Ni과 ~3000 Å 두께의 Al을 mask 층으로 사용하여 10CF₄/5Ar ICP 플라즈마 조건 하에서 식각한 ZnO 및 SnO₂ 박막의 단면을 FE-SEM으로 관찰한 사진을 나타내었다. Ni과 Al mask 층은 아직 제거되지 않은 상태이며, ZnO와 SnO₂ 박막의 식각 깊이는 약 7000 Å으로 동일하게 형성하였다. 그림에서 보는 바와 같이 두 가지 식각 구조물 모두 식각에 매우 가까운 측면각을 유지하고 있으며, 수직인 방향으로의 식각이 진행되는 동안 측면 방향으로의 식각이 진

행되지 않아 매우 높은 이방성을 나타냄을 알 수 있다. 식각된 바닥면이 평탄한 상태를 유지하고 있어 플라즈마에 노출된 전면에서 식각이 균일하게 진행되었음을 확인할 수 있다.

4. 결 론

하향식 공정으로 ZnO, SnO₂ 나노 가스 센서 소자를 제조를 위한 고이온밀도 플라즈마를 이용한 고종횡비, 고이방성의 나노 구조물 형성에 필수 요소 중의 하나인 mask 재료와의 식각 선택도에 대하여 연구하였다. 25BCl₃/10Ar ICP 플라즈마에서는 ZnO와 Ni 간 5.1~6.1 범위의 식각 선택도가 확보된 반면에 Al의 경우 AlCl_x 식각 생성물의 높은 휘발성 때문에 mask 재료로 적절하지 않음을 확인하였다. 25CF₄/10Ar ICP 플라즈마에서는 NiF_x 식각 생성물의 휘발성이 ZnF_x 식각 생성물에 비해 상대적으로 낮은 동시에 rf chuck power에 대한 Ni 식각 속도의 의존도가 낮아 7~17 범위의 높은 식각 선택도를 얻을 수 있었다. SnO₂ 식각속도는 SnF_x 식각 생성물 형성과 이온도움에 의한 식각 생성물 제거 사이의 균형을 이룰 수 있는 최적의 이온-neutral 간 비율을 유지함으로써 Ni에 비해 매우 높은 식각 속도를 나타내었고, 최고치 약 67의 매우 높은 식각 선택도를 확보하였다. CF₄/Ar ICP 플라즈마와 Ni mask 층을 이용한 고이온밀도 플라즈마 식각은 고종횡비, 고이방성을 갖는 ZnO, SnO₂ 나노 구조 가스 감응층 형성에 매우 높은 응용성을 가지는 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업 연구임(D000486).

참 고 문 헌

- [1] N. Yamazoe and N. Miura, *Chemical Sensor Technology Vol. 4* (edited by S. Yamauchi and N. Yamazoe, Kodansa-Elsevier, Tokyo, 1992) pp. 19-42.
- [2] Z. Fan, D. Wang, P.-C. Chang, W.-Y. Tseng and J.G. Lu, "ZnO nanowire field-effect transistors and oxygen sensing properties", *Appl. Phys. Lett.* 85 (2005) 5923.
- [3] Q. Wan, Q.H. Li, Y.J. Chen, T.H. Wang, X.L. He, J.P. Li and C.L. Lin, "Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors", *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3654.
- [4] M.H. Huang, Y. Wu, H. Feick, N. Tran, E. Weber and P. Yang, "Catalytic growth of zinc oxide nanowires by vapor transport", *Adv. Mater.* 13 (2001) 113.
- [5] P. Parthangal, R. Cavicchi and M.R. Zachariah, "A universal approach to electrically connecting nanowire arrays using nanoparticles-application to a novel gas sensor architecture", *Nanotechnology* 17 (2006) 3786.
- [6] Y. Cao, W. Liu, J. Sun, Y. Han, J. Zhang, S. Liu, H. Sun and J. Guo, "A technique for controlling the alignment of silver nanowires with an electric field", *Nanotechnology* 17 (2006) 2378.
- [7] H.C. Kim, J.H. Kim, H.J. Yang, J.S. Suh, T.Y. Kim, B.W. Han, S.W. Kim, D.S. Kim, P.V. Pikhitsa and M.S. Choi, "Parallel patterning of nanoparticles via electrodynamic focusing of charged aerosols", *Nature Nanotechnology* 1 (2006) 117.
- [8] A. Tsujiko, T. Kisumi, Y. Magari, K. Murakoshi and Y. Nakato, "Selective formation of nanoholes with (100)-face walls by photoetching of n-TiO₂(rutile) electrode, accompanied by increases in water-oxidation photocurrent", *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 4873.
- [9] S.A. Akbar, C. Carney, S.H. Yoon and K. Sandhage, "Ceramic nanostructures by gas phase reaction", 209th The Electrochemical Society Meeting, Abstract #794 (2006).
- [10] Y.I. Bang, K.D. Song, B.S. Joo, J.S. Huh, S.D. Choi and D.D. Lee, "Thin film micro carbon dioxide sensor using MEMS process", *Sensors and Actuators B* 102 (2004) 20.