

Fluorine-based inductively coupled plasma etching of ZnO film

Jong Cheon Park, Byeong Woo Lee*, Byeong Ik Kim** and Hyun Cho****†

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

*Department of Marine Equipment Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

**Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology (KICET), Seoul 153-801, Korea

***Department of Nanomechatronics Engineering, Pusan National University, Gyeongnam 627-706, Korea

(Received October 13, 2011)

(Revised November 14, 2011)

(Accepted November 18, 2011)

Abstract High density plasma etching of ZnO film was performed in CF_4/Ar and SF_6/Ar inductively coupled plasmas. Maximum etch rates of $\sim 1950 \text{ \AA}/\text{min}$ and $\sim 1400 \text{ \AA}/\text{min}$ were obtained for $10CF_4/5Ar$ and $10SF_6/5Ar$ ICP discharges, respectively. The etched ZnO surfaces showed better RMS roughness values than the unetched control sample under most of the conditions examined. In the $10CF_4/5Ar$ ICP discharges, very high etch selectivities were obtained for ZnO over Ni (max. 11) while Al showed etch selectivities in the range of 1.6~4.7 to ZnO.

Key words ZnO film, Inductively coupled plasma etching, CF_4/Ar and SF_6/Ar , Etch rate, Surface roughness, Etch selectivity

ZnO 박막의 fluorine-계 유도결합 플라즈마 식각

박종천, 이병우*, 김병익**, 조현****†

부산대학교 나노융합기술학과, 경남, 627-706

*한국해양대학교 조선기자재공학과, 부산, 606-791

**한국세라믹기술원, 서울, 153-801

***부산대학교 나노메카트로닉스공학과, 경남, 627-706

(2011년 10월 13일 접수)

(2011년 11월 14일 심사완료)

(2011년 11월 18일 게재확정)

요약 CF_4/Ar 및 SF_6/Ar 유도결합 플라즈마를 이용하여 ZnO 박막의 고이온밀도 플라즈마 식각을 수행하였다. $10CF_4/5Ar$, $10SF_6/5Ar$ 유도결합 플라즈마에서 최고 $\sim 1950 \text{ \AA}/\text{min}$ 과 $\sim 1400 \text{ \AA}/\text{min}$ 의 식각 속도를 확보하였다. 대부분의 조건 하에서 식각된 ZnO 표면은 식각 전보다 더 낮은 표면조도 값을 나타내었다. $10CF_4/5Ar$ 유도결합 플라즈마에서 Ni mask는 ZnO에 대해 최고 11의 높은 식각 선택도를 나타낸 반면에 Al은 이보다 낮은 1.6~4.7 범위의 식각선택도를 나타내었다.

1. 서론

투명 전도성 산화물(transparent conducting oxide, TCO) 반도체 재료는 우수한 전기적 특성뿐만 아니라 가시광선 영역에서 높은 광투과율을 가지기 때문에 flat panel display, 박막형 트랜지스터(TFTs), 태양 전지 등 광전소자 분야에서 폭넓게 활용되고 있다. 다양한 투명 전도성 산화물 반도체 재료 중 ZnO는 약 3.37 eV의 밴드갭 에너지를 갖는 wide bandgap 반도체로서 현재 LED 소재

로 각광을 받고 있는 GaN($\sim 25 \text{ meV}$) 보다 더 높은 $\sim 60 \text{ meV}$ 의 exciton 결합에너지를 가져 blue/UV LED용 반도체 재료로 큰 주목을 받아왔다. 또한, 위에서 설명한 광전 소자 이외에도 표면탄성과 필터, 압전 소자 등에도 응용되고 있다[1-6].

1990년대 초반 Yamazoe 등이 가스 감응물질의 입자크기가 전자공핍층 두께의 2배 이하가 되면 감도가 급격히 증가하는 “나노효과”를 보고한 이래 ZnO 나노구조를 이용한 가스 센서에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. Nanowires, nanorods를 이용한 나노 가스 센서의 특성은 가스 감응 물질의 조성, 종횡비 및 배향성 등 나노구조물의 화학적, 구조적 특성에 의해 결정된다. 현재까지 ZnO nanowire 및 nanorod는 열증발(thermal evaporation), 열

†Corresponding author

Tel: +82-55-350-5286

Fax: +82-55-350-5289

E-mail: hyuncho@pusan.ac.kr

분해(thermal decomposition), laser ablation 등 상향식(bottom-up) 공정에 의해 주로 제조되어 왔다. 이러한 열화학 증착을 이용한 상향식 공정은 극미세한 나노구조물 제조가 가능한 반면에 나노 구조물의 패터닝 및 배향이 용이하지 않아 이를 극복하기 위한 연구들이 진행되었다[7-12]. 최근에는 반도체 소자 및 미세전기기계결합소자(micro-electro-mechanical-system, MEMS) 제조 공정을 활용한 하향식(top-down) 공정을 통해 높은 종횡비와 우수한 배향 특성을 갖는 나노 구조 가스센서 소자를 제조하고자 하는 연구가 진행되었다[13-16]. 하향식 공정으로 나노 가스 센서 소자를 제조하기 위해서는 고이온밀도 플라즈마를 이용하여 가스감응층을 높은 종횡비를 갖는 미세한 크기의 나노 구조물로 식각하는 것이 매우 중요하다. 따라서 가스 감응재료에 대한 높은 식각 속도와 평탄한 표면특성, 가스 감응재료에 대해 선택비가 높은 mask층을 확보하는 것이 필수적이다. 본 연구에서는 fluorine-계(CF_4 , SF_6) 유도결합 플라즈마를 이용하여 대표적인 나노 가스센서용 소재인 ZnO 박막의 고이온밀도 플라즈마 식각 특성을 조사하였다. 최고 ~1950 Å/min의 높은 식각 속도와 식각 전보다 우수한 표면조도를 확보하였다. 또한, ZnO에 대해 Ni mask층이 최고 11의 높은 식각 선택도를 나타냄을 확인하였다.

2. 실험과정

순도 4 N의 산화물 target을 사용하여 직경 4인치의 SiO_2/Si 웨이퍼 상에 ZnO 박막을 증착하였다. 식각 선택도 조사를 위하여 SiO_2/Si 웨이퍼 상에 약 3000 Å 두께의 Al 또는 Ni mask층을 열/전자빔 증발(thermal/e-beam evaporation)을 통하여 형성하였다. 각 박막들의 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. 두 가지의 fluorine-계 혼합 가스(CF_4/Ar 및 SF_6/Ar)를 공정 가스로 사용하였고, 총 유량은 15~35 sccm, 압력은 5~10 mTorr로 유지하였다. 식각 후 stylus profilometry, AFM을 이용하여 식각 속도, 식각 선택비, 표면 특성 등의 식각 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 $10CF_4/5Ar$, $10SF_6/5Ar$ 유도결합 플라즈마

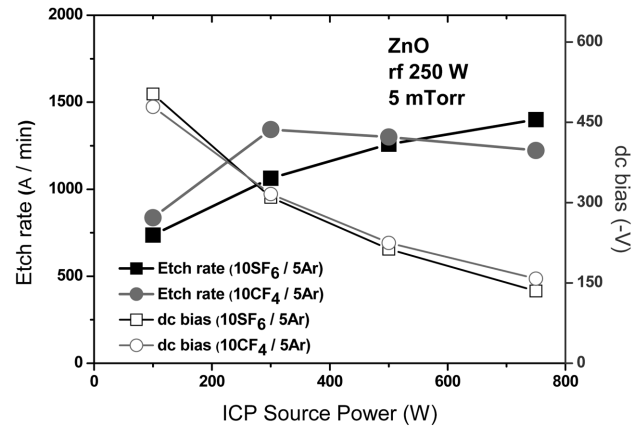


Fig. 1. ZnO etch rates as a function of ICP source power in $10CF_4/5Ar$ and $10SF_6/5Ar$ ICP discharges (250 W rf chuck power, 5 mTorr).

(250 W rf chuck power, 5 mTorr)에서 ICP source power 변화에 따른 ZnO 박막의 식각 속도 변화를 도시하였다. $10SF_6/5Ar$ 유도결합 플라즈마의 경우 ICP source power가 증가함에 따라 ZnO 박막의 식각 속도가 계속적으로 증가하는 화학적 의존성을 나타내고 있다. 플라즈마 내에서 활성화된 fluorine radical 밀도가 증가함에 따라 ZnO 박막 표면에서 ZnF_x 식각 생성물 형성이 촉진되는 동시에 표면으로부터 식각 반응물들이 효율적으로 제거되는 결과로서 식각 속도가 증가함을 알 수 있다. $10SF_6/5Ar$ 유도결합 플라즈마로부터 최고 약 1400 Å/min의 식각 속도를 확보하였다. 반면에 $10CF_4/5Ar$ 플라즈마에서는 초기에는 식각 속도가 빠르게 증가하다가 300 W 이상의 조건 하에서는 점차적으로 감소하는 추세를 보여주고 있다. ICP power 증가에 비례하여 플라즈마 내 fluorine radical 밀도가 증가하고 박막 표면에서 식각 생성물 반응은 활성화 되지만 플라즈마 내 이온들의 평균에너지는 감소하게 된다. 이는 그래프에서 볼 수 있듯이 ICP power가 증가할 때 플라즈마 내 이온에너지의 지표가 될 수 있는 dc self bias가 계속적으로 감소하는 것을 통해 확인된다. 이러한 이온들의 평균에너지 감소는 식각 생성물 제거에 핵심 요소인 이온 포격(ion bombardments) 효과 감소로 이어지게 됨에 따라 표면에 과잉으로 존재하는 식각 생성물이 오히려 후속적인 식각을 지연시키게 되는 것이다.

$25CF_4/10Ar$ 플라즈마에서 ICP source power가 각각 400, 700 W일 때 rf chuck power 변화에 따른 ZnO 박막의 식각 속도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Rf chuck power가 증가함에 따라 식각 속도가 이에 비례하여 계속적으로 증가하는 강한 물리적 의존성을 보임을 알 수 있다. 즉, rf chuck power에 비례하여 증가하는 dc bias를 통해 볼 수 있듯이 플라즈마 내 이온들의 평균에너지가 증가하면서 박막 표면으로부터 이온 포격에 의한 식

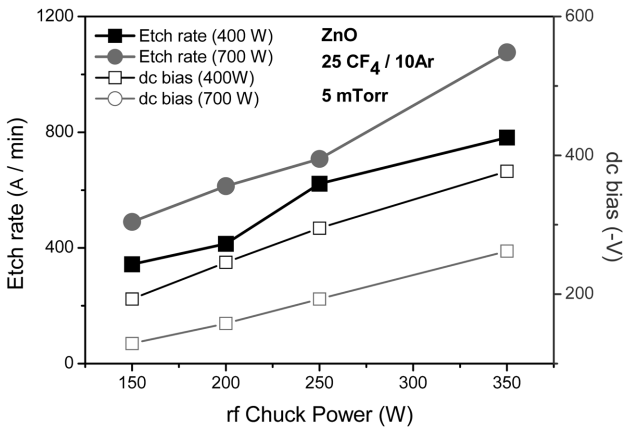


Fig. 2. ZnO etch rates as a function of rf chuck power in 25CF₄/10Ar ICP discharges (400 W or 700 W source power, 5 mTorr).

각 생성물 제거가 활성화되어 식각 속도가 증가하게 되는 것이다. 또한, 동일한 rf chuck power에서 source power가 700 W일 때 400 W인 조건보다 더 높은 식각 속도가 얻어졌다. 700 W 조건 하에서 플라즈마 내에 더 높은 fluorine radical들이 생성되는 것을 고려할 때 식각 반응이 식각 생성물 형성 반응에 의해 지배됨을 알 수 있다.

Fig. 3은 10SF₆/5Ar 유도결합 플라즈마에서 ICP source power가 750 W일 때 서로 다른 rf chuck power에서 식각된 ZnO 박막의 표면을 AFM으로 분석한 이미지이다. 그리고 Fig. 4는 두 가지의 fluorine-계 플라즈마에서 ICP source power와 rf chuck power를 각각 변화시킨 다양한 조건 하에서 식각된 ZnO 박막의 표면조도(root-mean-square roughness)를 AFM으로 분석한 수치를 식각 전 박막의 표면조도 값과 비교한 결과이다. 이 때 식각 전 시편의 표면조도는 7.83 nm, 식각 깊이(etch depth)는 3000 Å으로 일정하게 유지하였다. Normalized roughness

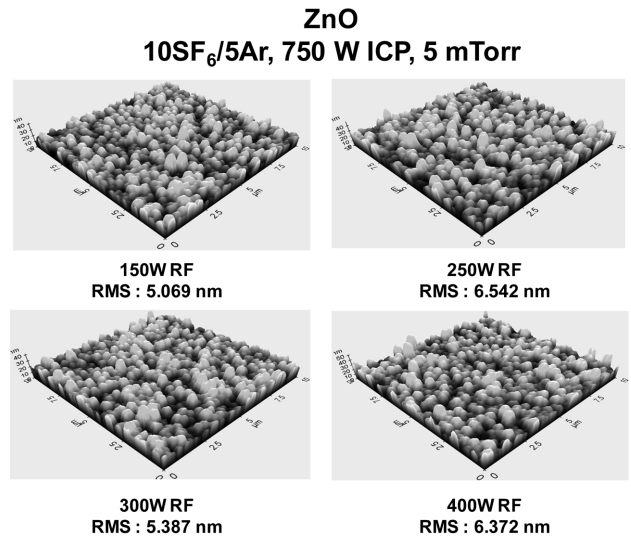


Fig. 3. AFM surface scans of ZnO films etched in 10SF₆/5Ar ICP discharges (750 W source power, 5 mTorr).

가 1.0 이하이면 식각 전보다 더 평탄한 표면임을 의미한다. Fig. 3과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 본 연구에서 조사한 대부분의 조건들 특히, 10SF₆/5Ar 플라즈마의 경우 모든 조건 하에서 식각된 ZnO 박막 표면들이 식각 전 표면에 비해 더 평탄한 표면특성을 나타내고 있다. 이 결과를 통해서 ZnO 박막을 구성하는 원자들이 동일한 속도로 균일하게 제거되었음을 확인하였다. ZnO를 가스감응층 또는 gate channel로 이용하는 가스센서 또는 display용 박막형 트랜지스터(TFT)소자 공정에서 평탄한 표면특성이 요구될 때 fluorine-계 특히, SF₆/Ar 유도결합 플라즈마를 이용하는 식각 공정이 매우 높은 적합성을 가짐을 알 수 있다.

Fig. 5는 10CF₄/5Ar 플라즈마에서 ICP source power가 각각 400 W와 700 W일 때, rf chuck power 변화에 따른 ZnO 박막과 두 가지 mask층 재료인 Al 및 Ni 간

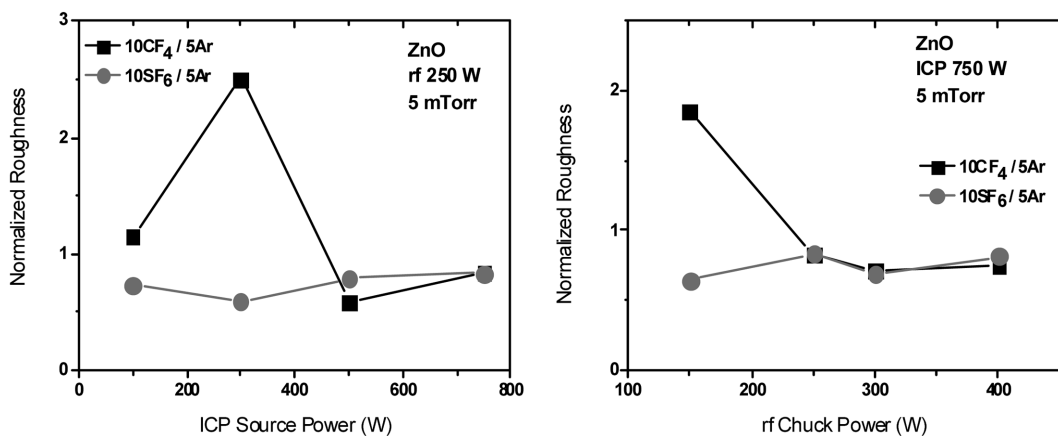


Fig. 4. Dependence of ZnO normalized etched surface roughness on source power (left) and rf chuck power (right) in 10CF₄/5Ar and 10SF₆/5Ar ICP discharges (5 mTorr).

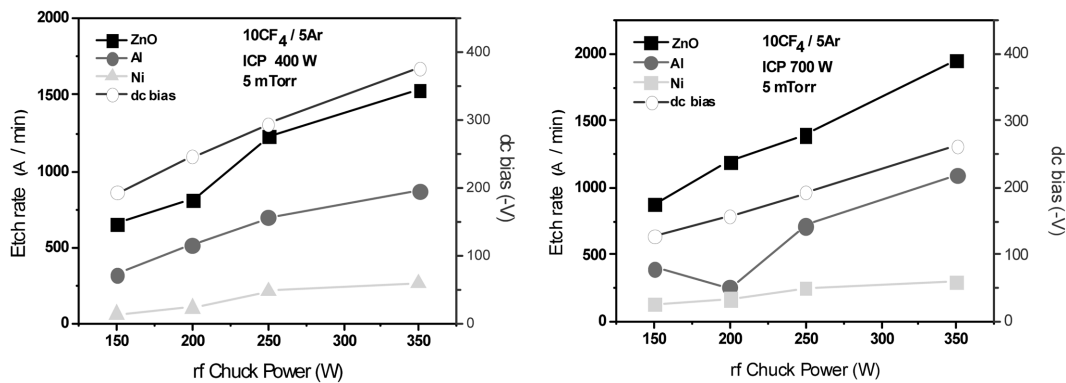


Fig. 5. ZnO, Al and Ni etch rates as a function of rf chuck power in $10\text{CF}_4/5\text{Ar}$ ICP discharges (400 W or 700 W source power, 5 mTorr).

의 식각 선택도를 나타내고 있다. Fig. 5에 제시된 조건들 하에서 ZnO 박막은 Fig. 2에 제시한 결과와 동일한 경향성을 나타내며 약 650~1950 Å/min 범위의 식각 속도를 나타내었다. 동일한 조건 하에서 두 가지의 mask 층 재료인 Al과 Ni은 ZnO에 비해 더 낮은 식각 속도를 나타내고 있는데, 이는 Al과 Ni 표면 원자들이 플라즈마에서 공급되는 fluorine radical과 화학적 반응을 통해 형성하는 식각 생성물의 휘발성에 기인한 것으로 판단된다. NiF_x 식각 생성물(NiF_2)의 경우 비등점(boiling point, b.p.)이 1750°C 로서 ZnF_x 식각 생성물(ZnF_2 ; b.p. 1500°C)에 비해 더 낮은 휘발성을 가지기 때문에 60~270 Å/min 범위의 더 낮은 식각 속도 분포를 나타내었다. 그 결과, Ni은 ZnO 박막에 대해 5.4~11의 높은 식각 선택도를 나타내어 mask층 재료로 매우 적합함을 확인하였다. 반면에 Al의 경우 ZnO 박막에 대해 약 1.6~4.7의 상대적으로 낮은 식각 선택도를 나타내었다.

4. 결 론

두 가지의 fluorine-계($\text{CF}_4/5\text{Ar}$, SF_6/Ar) 유도결합 플라즈마를 이용하여 ZnO 박막의 고이온밀도 플라즈마 식각을 수행하였고, 식각 속도, 표면 조도, 식각 선택도 등의 식각 특성을 조사하였다. ZnO 박막의 식각 속도는 ICP source power 및 rf chuck power에 강한 의존성을 가짐을 확인하였고, $10\text{CF}_4/5\text{Ar}$, $10\text{SF}_6/5\text{Ar}$ 유도결합 플라즈마로부터 각각 최고 ~1950 Å/min과 ~1400 Å/min의 높은 식각 속도를 확보하였다. 또한, 본 연구에서 조사한 대부분의 조건들 하에서 ZnO 박막 구성 원자들이 동일한 속도로 균일하게 식각됨에 따라 식각 전에 비해 더 평탄한 표면특성을 나타내었다. Ni은 NiF_x 식각 생성물의 낮은 휘발성 때문에 ZnO 박막에 대해 5.4~11의 높은 식각 선택도를 나타내어 mask층 재료로 매우 적합함을 확인하였다. 본 연구를 통해 fluorine-계 유도결합 플

라즈마 식각이 ZnO를 가스감응층 또는 gate channel로 이용하는 가스센서 또는 display용 박막형 트랜지스터 소자 공정에 매우 높은 응용성을 가짐을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업 연구임(D00486).

참 고 문 헌

- [1] H. Yabuta, M. Sano, K. Abe, T. Aiba, T. Den and H. Kumomi, "High-mobility thin-film transistor with amorphous InGaZnO_4 channel fabricated by room temperature rf-magnetron sputtering", *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 112123.
- [2] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo and T. Steiner, "Recent progress in processing and properties of ZnO", *Superlattices and Microstructures* 34 (2003) 3.
- [3] T. Gruber, C. Kirchner, R. King, F. Reuss, A. Waag, F. Bertram, D. Forster, J. Constantine and M. Schreck, "Optical and structural analysis of ZnCdO layers grown by metalorganic vapor-phase epitaxy", *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 3290.
- [4] W. Lim, L. Voss, R. Khanna, B.P. Gila, D.P. Norton, F. Ren and S.J. Pearton, "Comparison of CH_4/H_2 and $\text{C}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ inductively coupled plasma etching of ZnO", *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 1269.
- [5] R. Chakraborty, U. Das, D.M. Mohanta and A. Choudhury, "Fabrication of ZnO nanorods for optoelectronic device applications", *Indian K. Phys.* 83 (2009) 553.
- [6] F.R. Blom, D.J. Yntema, F.C.M. Van De Pol, M. Elwenspoek, J.H.J. Fluitman and Th.J.A. Popma, "Thin-film ZnO as microchemical actuator at low frequencies", *Sensors and Actuators A21-A23* (1990) 226.
- [7] N. Yamazoe and N. Miura, *Chemical Sensor Technol-*

- ogy Vol. 4, (edited by S. Yamauchi and N. Yamazoe, Kodansha-Elsevier, Tokyo, 1992) p.19-42.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] J.C. Park, S. Hwang, J.M. Kim, J.K. Kim, W.Y. Lee, J.S. Park, E.H. Kim, Y.G. Jung, K.B. Shim and H. Cho, "Anisotropic pattern transfer in SnO₂ thin films for the fabrication of nanostructure-based gas sensors", *J. Ceram. Process. Res.* 10 (2009) 827.
- [14] 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).
- [15] 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.