

대기압하에서 비평형 플라스마 생성과 산화아연(ZnO)박막의 식각에의 응용

이봉주

조선대학교 자연과학대학 물리화학부
(2002년 4월 29일 접수, 2002년 8월 19일 채택)

Generation of Non-Equilibrium Plasma Under Atmospheric Pressure and Its Application to Etching Processes of Zinc Oxide Films

Bong Ju lee

Division of Physics and Chemistry, College of Nature Science, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea
(Received 29 April 2002; accepted 19 August 2002)

요 약

대기압 하에서 정상적으로 저온 플라스마가 발생 가능한 장치를 개발했다. 본 장치는 한쪽의 전극(애노드)에 유전체(알루미나)를 피복하여 평행하게 배치한 구조이다. 전극간 유전체의 비유전율이 방전특성에 영향을 주는 효과를 검토하기 위해서 탐침법, 발광분광법에 의해 특성을 검토했다. 그 결과, 전자온도>여기온도>진동온도>기체온도의 관계가 있는 비평형상태의 플라스마이었다. 또한, 본 장치를 이용하여 산화물 ZnO 박막의 식각에도 적용해 보았다.

Abstract – Under atmospheric pressure, an apparently homogeneous and stable plasma can be generated from an insulator barrier rf plasma generator of which contains an rf powered cathode and a grounded anode covered with a dielectric insulating material. This is a structure in which the dielectric materials are covered and arranged in parallel in the one side of electrode. In order to characterize the generating plasma under atmospheric pressure, some basic characteristics have been evaluated by the Langmuir probe method as well as by optical emission spectroscopy. From the result of plasma characteristics, the generated plasma was verified to be non-equilibrium; $T(\text{electron}) > T(\text{excitation}) > T(\text{vibration}) > T(\text{gas})$. We tried to apply this to etching of an Zinc oxide(ZnO) films also.

Key words: Generation of Low Temperature Plasma, SnO_2 Etching, Atmospheric Pressure, Plasma Etching, Relative Dielectric Constant

1. 서 론

저온(글로벌)플라스마는 기능성 박막의 합성이나 미세가공, 표면개질 등, 여러 가지 재료공정에서 폭넓게 응용되고, 이것들을 사용한 공정은 오늘날 빼놓을 수 없는 중요한 공정 중의 하나이다. 플라스마 공정은 전자온도가 기체온도에 비하여 매우 높은 비평형 상태의 저온 플라스마를 이용하고 있다. 그러나 이러한 플라스마는 수 Torr의 저 압력 아래에서만 발생 가능하였다. 통상 저온 플라스마는 방전시 압력상승에 따라 전자와 기체원자(분자)와의 충돌이 빈번하게 되어 전자온도와 기체온도가 일치하는 양상을 보여준다. 이러한 평형상태의 플라스마는 수천도 이상의 고온상태에 있다. 이 때문에 피 가공물에 영향을 주지 않고, 처리를 하는 것은 곤란하다.

한편, 대기압 하에서, 비평형 플라스마 연구는 코로나 방전이나 무성방전을 이용한 오존발생기[1], 광원[2], 레이저 발생용의 예비 전리원[3], 복사용의 정전기 발생 등에 대해서 오래 전부터 사용되었다. 저온 플라스마를 발생시키기 위해서 코로나방전이나 무성방전은 전극의 한쪽을 침상으로 하는 등, 비대칭 전극구조를 방전 발생에 사용하고 있다. 이것들의 방전은 입력전압에 대해서 전류가 간헐적으로 흐르는 것과 같은 펄스상의 방전이고, 매우 불안정하다. 이러한 방전상태에서 성막이나 처리용의 원료를 도입하면, 방전의 불균일화 및 불안정성이 증진되어 균일한 처리는 기대할 수 없다. 이 때문에 박막증착이나 가공에 이러한 방전을 이용하는 연구는 활발하게 행해지지 않고, 상기와 같은 한정된 공정에 사용되는 것이 작금의 상황이다.

이와 같은 방전상태의 불안정성을 해결한 대기압 하에서 발생하는 비평형 저온 플라스마는 금후, 플라스마 공정의 응용 영역 확대, 공정비용의 삭감 등 여러 가지 이점을 가지고 있다. 빔 타입의 장치는 플라스마 가스에 헬륨을 사용한 것이 저온 플라스마의 발생조건이었지만, 유전체를 임의로 선택하는 것에 의해 값싼 아르곤 가스를 사용해도 헬륨과 같은 방전이 발생한다는 것을 발견했다. 유전체 효과의 검토를 위하여 씨트상의 비평형 저온 플라스마도 개발했다. 이것들의 장치에 의해 발생한 플라스마는 코로나 방전이나 무성방전과는 달리 연속적으로 발생할 뿐만 아니라 비평형 저온 플라스마가 대기 중에 분출했다.

산화아연(ZnO)박막은 저속 전자선으로 발광하는 유일의 형광체이며

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bjlee@mail.chosun.ac.kr

여러 가지 특징을 가지고 있기 때문에 금후, 집적화, 고기능화를 행함에 있어 새로운 기능성 재료로서 발전이 기대가 된다. 또 ZnO박막은 값이 싸고, 고성능 투명전도박막으로 쉽게 되는 이유로부터 근년에 들어 ITO 박막, SnO₂박막 대신에 널리 연구가 되고 있다[4]. ZnO박막은 texture 구조가 비교적 용이하게 되고, 고효율 박막형 태양전지의 창 재료로서도 기대가 된다[5].

본 논문에서는 대기압 하에서 비평형 저온 플라스마 발생에 따른 특성해석과, 개발한 장치를 사용하여 산화물 ZnO박막의 식각공정에의 응용을 검토했다.

2. 실험

본 실험에서 플라스마 발생 및 특성해석에는 Fig. 1에 나타난 장치를 사용했다. 고주파(13.56 MHz)를 인가한 캐소드에 표면용 유전체로 피복한 애노드(접지)를 평행하게 배치한 구조로 되어 있다. 전극재료는 통상 스테인리스를 사용했다. 방전공간인 전극과 유전체 표면사이의 간격은 1 mm 이었다. 도입된 헬륨 또는 아르곤은 전극간에 인가된 고주파에 의해 플라스마가 되어 대기 중에 분출한다. 시트상의 플라스마 폭은 70 mm이었다. 분출한 플라스마의 가시발광은 헬륨유량 300 sccm, 고주파출력 70 W에서, 대기 중에 길이가 2 mm가 되었다.

직경 0.2 mm, 길이 0.5 mm의 백금 선을 사용하여, 전자온도; T_e 를 평가했다. 또 가스온도는 고주파 제거용 필터회로를 접속한 열전대를 직접 플라스마 중에 도입해서 측정했다. 탐침과 열전대는 플라스마 분출구로부터 2 mm의 위치에 설치했다.

분출한 플라스마 발광분광에 의해 여기온도; T_{ex} , 진동온도; T_v , 전자밀도; N_e 를 측정했다. 발광은 광케이블(직경 1 mm)을 이용하여 분광기에 도입하고, 300-800 nm의 범위에서 분광했다. 광케이블은 탐침법과 같은 위치에서 계속하도록 설치했다. 헬륨의 5분의 원자선(501.6, 492.2, 471.3, 447.2, 402.6 nm)을 여기온도의 계산에 사용했다. 이것들의 발광선에 볼츠만분포를 가정하고, 최소자승법에 의해 여기온도를 구했다. 5회 측정의 평균값을 가지고 여기온도로 했다. N_2^+ 진동온도는 0.1% 첨가한 질소에 기인하는 $\Delta V=-2$ 의 대역 스펙트럼(2nd positive system $C^3\Pi_u^+-B^3\Pi_g$)으로부터 구했다. 진동스펙트럼은 회전스펙트럼과 겹쳐지는데, 첫 번째 대역의 적분강도의 상대치를 취하는 것에 의해 근사치를 얻을 수 있다[6]. 이것들의 진동에너지에 대한 볼츠만 그래프의 기울기로부터 진동온도를 구했다. 이것의 측정에서도 여기온도와 똑같이 5회 측정의 평균값을 진동온도로 했다. 전자밀도는 수소를 0.1% 첨가한 상태에서 원자선; $H_\beta(486.1 \text{ nm})$ 의 슈타르크 퍼짐을 분광 측정하여 구했다.

또한, 산화물 ZnO박막의 식각으로 사용한 대기압 저온 플라스마 장치는 Fig. 2에 나타내었다. 구조는 중심에 직경 1 mm의 금속 캐소드와 직경 5 mm의 애노드를 가지고 있다. 그 사이에 원통의 유전체(알루미늄)가 끼워져 있다. 캐소드 전극으로서 백금(Pt)을 사용했다.

실험조건은 플라스마 발생원에 고주파 13.56 MHz와 출력 90 W을 사

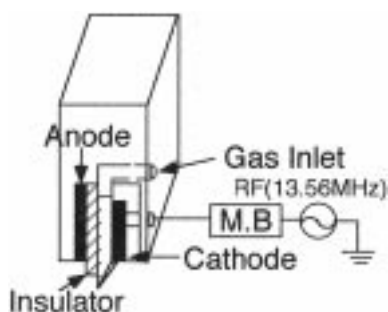


Fig. 1. Schematic diagram of cold plasma sheet type system.

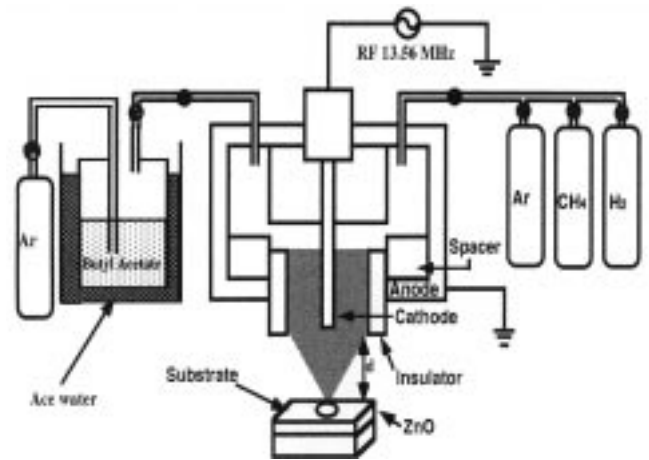


Fig. 2. Schematic diagram of cold plasma system.

용했다. 플라스마 발생 가스는 주로 아르곤(Ar)을 사용하고, 여기에 식각가스로서 수소(H_2 , 2 sccm)에 메탄(CH_4 , 0.6 sccm) 또는 n-부틸아세트산 에틸($n-CH_2CH_2CH_2CH_3$, 0.6 sccm)을 첨가했다. 플라스마는 대기압 상태에서 총유량을 300 sccm로 하여 장치에 도입해서 발생시킨 후 시료에 조사를 했다. 시료에는 막의 두께 1,700 Å, sheet 저항 $20 \Omega/\square$ 을 갖는 유리 위에 성막한 ZnO박막을 사용했다. 기판온도는 실온에서 350°C까지, 식각시간은 5분에서 15분까지 행했다. 시료는 플라스마 출구에서 4 mm 떨어진 곳에 설치했다. 식각형상은 측정법을 응용한 표면형상측정기(일본진공기술, Dektak 3030)를 가지고 측정했다. 플라스마의 상태는 발광분광관찰을 위하여 석영관 노즐로부터 1 cm의 위치에 광케이블을 설치했다. 분광기는 일본분광사제(FT-25C)와 광전자 배증관은 병용 포토닉스 사제품을 사용한 파장코프(Hewlett Packard사: 54501)로 모니터를 했다. 식각 가스는 액체로서 온도를 일정하게 유지시켜 수송가스인 Ar으로 버블링하여 장치에 도입되게 했다.

3. 결과 및 고찰

방전 재료에 석영, 플라스마 가스에 헬륨을 사용했을 때는 대기압 하에서도 연속적인 뿐만 아니라 안정한 저온 플라스마를 발생시키는 것이 가능했다. 그러나 헬륨가스를 아르곤 가스로 변경하면 테스라 코일 없이는 방전을 발생시킬 수가 없었다. 또, 이렇게 발생한 플라스마는 방전 중에 무수의 미소방전을 포함했다. 이 때, 유전체를 비유전율이 작은 석영에서 비유전율이 큰 알루미늄으로 변경하면, 플라스마 공간에 미소방전이 발생하지 않고, 저온 플라스마는 발생했다. 전극간 유전체의 비유전율 증가는 방전유지전압과 전극간의 임피던스를 감소시켜 플라스마 공간의 전류를 증가시킨다.

Fig. 3에 60 W에서 발생한 헬륨 플라스마에서 전자온도, 여기온도, 기체온도의 비유전율 의존성을 나타내었다. 전자온도는 일반적으로 압력에 반비례하여 전극간 전계강도에 비례한다. 때문에 전극간에 인가된 전압이 비유전율의 증가에 따라, 전자온도가 감소하였다고 생각된다. 기체온도(T_g)는 이러한 경향과 반대로 400에서 900 K까지 증가하였다. I-V측정은 비유전율의 증가에 의해 플라스마 공간에서 전류밀도의 증가를 가져왔다. 전류밀도의 증가는 플라스마중의 하전입자의 증가를 시사한다. 가스분자와 하전입자의 충돌이 보다 활발하게 되어 기체온도가 증가했다고 생각된다. 유량 200 sccm, rf파워 60 W에서 발생한 헬륨 플라스마에서 볼츠만 그래프를 그렸다. 결과는 Fig. 3의 여기온도(T_{ex})로 나타내었다. 전자온도의 변화와 똑같이 유전율의 증가에 따라 여기온도는 감소했다. 또한 진동온도는 1,900-3,000 K까지 비유전율의 증가에 따

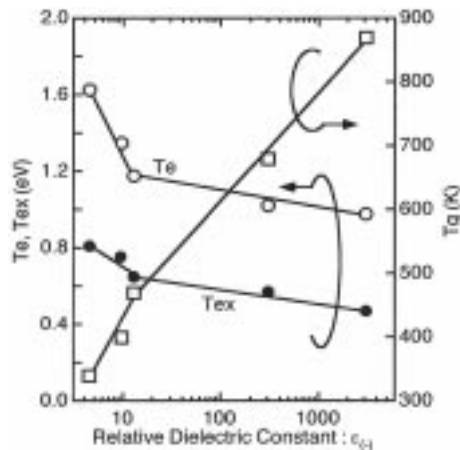


Fig. 3. Te, Tex(eV) and Tg as a function of relative dielectric constant.

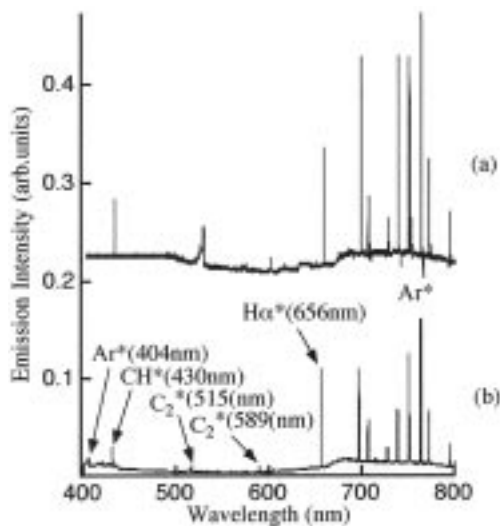


Fig. 4. Optical emission spectra of Ar plasma containing (a) H_2 , $n\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ and (b) H_2 , CH_4 .

라 증가하였다. 이러한 경향은 기체온도에서도 같았다. H_β (486.1 nm)의 슈타르크 퍼짐으로부터 계산한 전자밀도는 $1\text{--}3 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ 이었다. 이와 같이 얻게 된 플라즈마 파라미터는 전자온도 > 기체온도 > 진동온도 > 기체온도의 관계가 되었고, 전류 전압파형에 의해 간헐적인 전류파형이 관측되지 않는 것으로부터 플라즈마는 비평형 저온 플라즈마라는 것을 알았다.

식각에 응용된 대기압 저온 플라즈마는 유전체(알루미늄 튜브)와 노즐사이에서 발생하고, 외부로 분출하게 되었다. 발생한 빔상의 플라즈마는 직경 4 mm가 되었다. 발광은 Fig. 4에 플라즈마 발광분석을 나타낸 것처럼, 400-700 nm의 범위에 걸쳐 Ar 및 질소(N_2)에 기인하는 수소의 첨가에 관계없이 명료하게 검출되었다. 또 다른 발광은 수소첨가에 의해 H_α^* (656 nm, $3d^2D \rightarrow 2p^2P^0$), H_β^* (486 nm, $4d^2D \rightarrow 2p^2P^0$), H_γ^* (434 nm, $5d^2D \rightarrow 2p^2P^0$) 등이 관찰되었다[7]. 측정파장은 400-700 nm의 범위에 걸쳐 Ar*의 스펙트럼선이 관측되었다. 그것에 의해 Ar은 플라즈마 중에 여기 된다는 것을 확인하였고, 첨가가스로서 수소와 메탄, n-부틸아세트산 에틸을 도입했을 경우 스펙트럼선 중에서 수소에 기인하는 발머 계열의 H_α^* (656 nm), H_β^* (486 nm), H_γ^* (434 nm), H_2^* (570-630 nm)가 관찰되었다. 또한 메탄과 n-부틸아세트산 에틸에 기인하는 CH^* (430 nm, $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$)[7]과 C_2^* (515, 580 nm)의 스펙트럼도 관찰되

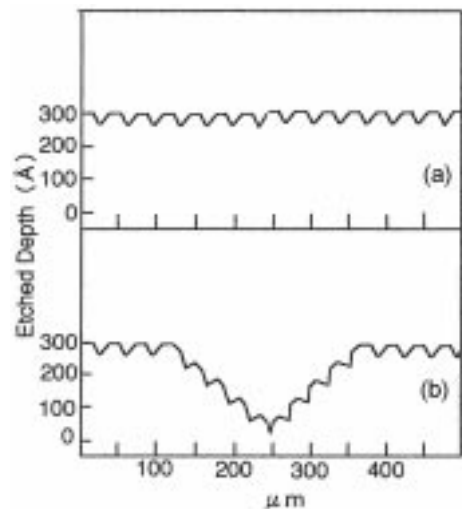


Fig. 5. Profile of plasma etching by (a) no plasma and (b) $Ar+H_2+n\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

었다. Fig. 4의 (a)와 (b)에서 메탄 라디칼의 발광강도 크기를 비교해 보면, n-부틸아세트산 에틸을 도입했을 경우, 메탄 라디칼 발광강도 (0.028578)는 메탄을 도입해서 얻게 된 것(0.013574)보다 발광강도의 크기가 약 2배가 크다는 것을 알았다. 이것은 식각이 발생할 때, 메탄 라디칼의 발광강도에 의존하는 것을 의미한다.

식각에의 응용을 위하여 실험은 rf파워, 아르곤을 포함한 총유량, n-부틸아세트산 에틸, 수소, 기판온도 등이 각각 90 W, 300 sccm, 0.6 sccm, 2 sccm, 210 °C의 조건에서 하였다. Fig. 5에 식각 프로파일을 나타내었다. Fig. 5를 보면, CH_4 대신에 n-부틸아세트산 에틸을 도입해서 식각이 발생하는 것을 알았다. 식각이 행해진 표면은 울퉁불퉁하고 플라즈마에 노출된 부분의 중앙부가 가장 깊게 식각 되었다는 것을 알았다. 이것은 플라즈마에 노출된 ZnO박막은 표면에서 활성화된 수소 라디칼 등과 반응하여 ZnO박막의 색깔이 옅은 검은색으로 바뀐 것으로부터 식각의 초기 단계에서 산소가 환원되었다는 것을 의미한다. 표면에서 산소가 환원이 된 후, 금속이 많이 남게 된 아연은 메탄 라디칼과 반응하여 증기압이 높은 반응 생성물이 되어 기판으로부터 이탈하여 식각이 발생되었다는 것을 의미한다. 따라서 식각현상은 물리적 식각이 아니고, 화학적 식각이 발생한다고 생각된다.

식각깊이에 대한 기판온도를 Fig. 6에 나타내었다. 실험은 rf파워, 아르곤을 포함한 총유량, n-부틸아세트산 에틸, 수소, 기판온도 등이 각각

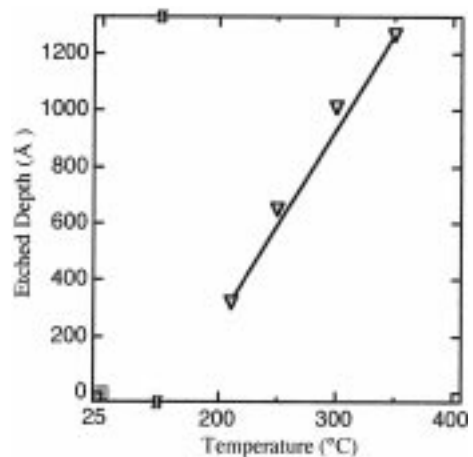


Fig. 6. Etched depth as a function of substrate temperature.

90 W, 300 sccm, 0.6 sccm, 2 sccm의 조건에서 하였다. 그림을 보면, 식각은 기판온도가 실온에서부터 200°C까지는 식각속도보다 아몰퍼스카본이나 탄화수소 등의 증착속도가 더 빨리 발생하여 관찰을 할 수가 없었다. 그러나 210 °C이상부터 식각은 관찰되어 기판온도가 상승함에 따라 식각의 깊이는 증가하기 시작했다. 기판온도를 더 높여 350 °C에서 가장 빠른 식각속도 80 Å/min을 얻게 되었다. 이것은 기판온도가 증가함에 따라 기판표면과 플라스마중의 화학적 활성종과의 반응이 쉽게 되어 식각속도가 크게 되었다고 생각된다.

4. 결 론

대기압하에서도 유전체를 석영에서 알루미늄으로 변경하여 안정한 저온 플라스마가 발생하는 장치를 개발했다. 비유전율이 높은 유전체 재료는 전자온도, 여기온도를 감소시켰고, 또한 방전유지전압도 감소시켰다. 플라스마 파라메타에 의해 발생한 플라스마는 전자온도>여기온도>진동온도>기체온도의 관계가 있고, 비평형 플라스마이었다. 본 장치를 이용하여 산화물 ZnO박막의 식각은 메탄 대신에 n-부틸아세트산 에틸의 도입에 의해 식각이 발생하는 것을 알았다. 이것은 n-부틸아세트산 에틸을

도입했을 경우, 메탄 라디칼 발광강도 크기가 메탄을 도입해서 얻게 된 것보다 약 2배가 커서 메탄라디칼의 발광강도에 의존하는 것을 의미하였다. 식각은 기판온도가 상승함에 따라 식각의 깊이는 증가하여, 기판온도 350°C에서 가장 빠른 식각속도 80 Å/min을 얻었다.

참고문헌

1. Elliason, B., Hirth, M. and Kogelschatz, U.: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **20**, 1421(1987).
2. Elliason, B. and Kogelschatz, U.: *Appl. Phys. B.*, **46**, 299(1988).
3. Laflamme, A. K.: *Rev. Sci. Inst.*, **41**, 1578(1970).
4. Minami, T., Nanto, H. and Tanaka, S.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, L287 (1988).
5. Nakata, T., Okubo, Y. and Kunioka, A.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 3344 (1992).
6. Bleekrode, R. and van Benthem, W.: *J. Appl. Phys.*, **40**, 5274(1964).
7. Clay, K. J., Speakman, S. P., Amaratunga, G. A. J. and Silva, S. R. P.: *J. Appl. Phys.*, **79**, 7227(1996).