

## Cu 도핑된 ZnO 박막의 물성 및 SAW 소자 응용

이진복, 이해정, 신완철, 서수형\*, 박진석  
한양대학교 전기공학과, 전자재료 및 부품연구센터\*

### Characterization of Cu-doped ZnO thin film and its application of SAW devices

Jin-Bock LEE, Hye-Jung LEE, Wan-Chul SHIN, Soo-Hyung SEO\*, and Jin-Seok PARK  
Dept. of Electrical Engineering, Center for Electronic Materials and Components\*, Hanyang

**Abstract** - ZnO:Cu thin films are deposited by using an RF magnetron co-sputtering system with Cu chips attached on ZnO target. Structural and electrical properties are analyzed as a function of deposition conditions, such as Cu chip areas,  $O_2/(Ar+O_2)$  ratios, and working pressures. The results show that a higher electrical resistivity above  $10^{10} \Omega\text{cm}$  along with an excellent c-axis growth can be easily achieved by Cu-doping. SAW filters based on the ZnO:Cu films are also fabricated to estimate the electric-mechanical coupling coefficient( $k_{em}^2$ ). Higher  $k_{em}^2$  and lower insertion losses are observed for ZnO:Cu films, compared with those for ZnO films.

#### 1. 서론

우수한 압전 특성을 가진 다결정 ZnO 박막을 이용한 SAW(surface acoustic wave) 소자의 제작은 기존의 반도체 공정을 이용할 수 있고 고가의 압전 단결정 기판을 사용하지 않기 때문에, 저렴한 SAW 필터의 제작이 가능하다. 이러한 박막형 SAW 소자의 제작을 위해 압전 ZnO 박막을 사용하는 경우, 우수한 전기기계 결합 계수를 얻기 위해서 비저항을 높이는 것이 요구된다. ZnO 박막의 비저항을 높이는 방법으로 스퍼터링 증착시 산소를 첨가하여 Zn과 산소를 화학양론적 조성이 되도록 박막을 증착시키는 방법이 있으나, 이 방법을 사용할 경우에는 산소가 과량 첨가되면 증착율이 저하되고 c축 배향이 저해된다. 박막의 비저항을 증가시키기 위한 또 다른 방법은 Li, Cu와 같은 불순물을 첨가하는 것이다.<sup>(1)(2)</sup> 또한, ZnO 박막에 Li 또는 Cu를 도핑하는 경우에 수분의 흡착에 대한 저항성을 증대시키기 때문에<sup>(3)</sup> SAW 소자 작동시 전류에 의한 누설현상을 제거하는 역할을 할 것으로 예상된다.

기존의 연구에서는 Li를 ZnO 박막에 도핑하여 비저항을 높이고 SAW 소자의 특성을 분석하는데 관심을 두었을 뿐, 비저항이 압전 물성에 주는 영향과 도핑 물질에 의한 구조적 물성 변화에 대한 고찰이 부족하였다. 그리고, Cu 도핑된 ZnO 박막 증착에 관한 연구에서도 Cu 도핑 농도가 비저항 증대에 미치는 영향을 고려했을 뿐, 압전 물성에 대한 영향과 구조적 물성 변화에 대한 연구는 부족한 실정이며, SAW 소자에 응용하였을 때의 특성 분석에 관한 연구 결과는 거의 발표된 바 없다. 따라서, 본 연구에서는 산소첨가량, 증착압력을 변화시켜 구조적 물성과 전기적 비저항 특성의 변화를 살펴보고, Cu의 도핑농도에 따른 구조적 물성, 비저항, 및 전기기계 결합계수에 어떤 영향을 주는 가를 살펴보았다.

#### 2. 본론

##### 2.1 실험방법

본 연구에서는 ZnO 및 ZnO:Cu 박막 증착을 위해 RF 마그네트론 반응성 스퍼터링 방법을 사용하였다. Cu를 도핑하는 방법으로 Zn(순도 5N) 타겟 위에 Cu 금속칩을 부착하여 증착하는 co-sputtering 방법을 사용하였다. ZnO 및 ZnO:Cu 박막 증착을 위해 Si(100)기판 위에 비정질 SiO<sub>2</sub>를 증착한 기판 위에 증착하였다. Cu가 도핑된 ZnO 박막의 증착을 위한 주요 공정 조건은 RF 전력 100W, 기판온도 200°C로 고정하고, 증착 변수인  $O_2/(Ar+O_2)$ 는 0~50%, 증착압력은 3~12mTorr, 전체 타

겟에 대한 Cu칩의 면적비는 2~25%로 하였다.

증착된 ZnO 및 ZnO:Cu 박막에 대하여 XRD(x-ray diffractometer) 분석을 통해 (002)면의 우선 배향성을 30~80° 범위에서 확인하였고, EDXS(energy dispersive x-ray spectrometer)로 Cu와 Zn의 성분비를 분석하였다. 또한, 증착된 박막의 전기적 비저항 측정을 위해 증착된 Cu가 도핑된 ZnO 박막 위에 DC magnetron sputtering 방법을 이용하여 약 1000Å의 두께와 0.06cm<sup>2</sup>의 면적을 가진 Al 박막을 증착하였다. Al 박막을 gold wire를 이용하여 접촉을 시킨 후, test fixture(HP 16055A)에 설치하고, pA meter/DC voltage source(HP 4140B) 장비로 0~1V까지 0.01V의 스텝으로 전압을 인가하여 전류를 측정 한 후, 측정된 I-V 그래프를 이용하여 기울기로 저항을 구하였다. 박막의 두께 및 접촉면적을 고려하여 ZnO 및 ZnO:Cu 박막의 비저항을 산출하였다. SAW 소자의 특성 측정을 위해서 사진 식각 공정을 통하여 IDT 패턴을 형성하고, ZnO:Cu 박막을 이용한 SAW 필터와 ZnO 박막을 이용한 SAW필터를 제작하고, network analyzer(HP 9720)를 이용하여 중심주파수와 S-parameter를 측정하였으며, cross-field 등가회로를 구성하여  $k_{em}^2$ 을 산출하였다.

#### 2.2 결과 및 고찰

##### 2.2.1 Cu칩 면적에 따른 영향

Cu의 도핑량에 따른 특성을 살펴보기 위하여 기판 온도는 200°C, 고주파 전력은 100W, 압력은 5mTorr,  $O_2/(Ar+O_2)$ 는 10%로 고정하여 증착하였다. 그리고 Cu의 도핑량에 따른 조질을 Cu 금속칩의 면적을 변화시켜 증착하였고 그림 1의 (a)에 전체 타겟에 대한 Cu칩의 면적비에 따른 XRD 패턴을 나타내었다. 그리고, 그림 1의 (b)는 전체 타겟에 대한 Cu칩의 면적비에 따른 ZnO:Cu 박막을 다른 방향의 피크에 대한 (002)피크의 세기를 비율로 나타낸 TC(texture coefficient) 값이다. Cu 금속칩의 면적비가 2~19%(2.67~15.02 at.%)의 경우, 구리 산화물의 상이나 다른 화합물의 상이 관찰되지 않았으나, 면적비 25%인 경우에는 ZnO 박막에 관련된 피크 외에 38°의 CuO (111)에 관련된 피크가 관찰되었다. 또한, Cu의 상대적인 면적비가 증가할수록 ZnO:Cu 박막의 TC값이 증가하다가 Cu의 상대적인 면적비가 12% 및 19%일 경우 약 80%의 TC값을 가지며, 면적비 25%에서는 다른 상의 등장으로 TC값이 매우 저하되었다.

그림 2는 Cu 금속칩의 면적의 변화에 따른 상대적인 Cu의 양과 비저항을 나타낸 것이다. Cu 금속칩의 면적비가 증가할수록 상대적인 Cu의 양이 증가하였으며 비저항 값은 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 이는 본 실험에서 Cu 금속칩을 산소와 반응시키는 반응성 스퍼터링 방법으로 ZnO 박막에 도핑을 시도하였기 때문에 산소와 충분히 반응되지 않은 Cu가 파잉으로 존재하여 박막내에서 전기전도도를 증가시켜 비저항을 감소시키는 역할을 한 것으로 판단된다. 따라서, 산소부족에 의한 영향을 확인하기 위해서 산소의 양을  $O_2/(Ar+O_2)=50\%$ 로 증가시켜 증착한 경우(▲, ▼), Cu의 양이 크게 변화하지 않았음에도 불구하고, 비저항값이 증가하였다. 따라서 앞서 언급한 산소부족에 의한 비저항 감소의 원인을 실험적으로 확인 할 수 있었다.

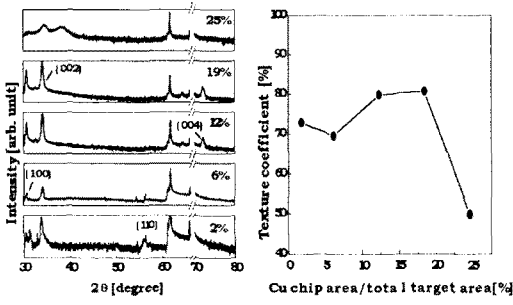


그림 1. Cu칩의 상대적인 면적비에 따른 ZnO:Cu 박막의 (a)XRD 패턴. (b){002} 배향에 대한 TC값

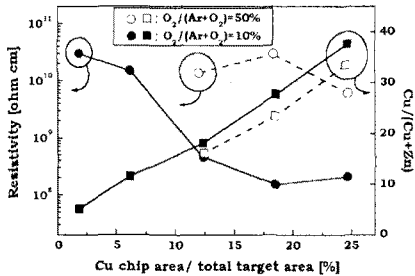


그림 2. Cu칩 상대적인 면적비에 따른 박막의 비저항 및 Cu의 조성비

### 2.2.2 산소 첨가에 따른 영향

ZnO 및 ZnO:Cu 박막 증착시, 산소의 첨가가 박막의 구조적 변화 및 비저항에 어떠한 영향을 주는지 알아보기 위하여 ZnO 박막은 기판 온도 200℃, 고주파 전력 100W, 압력 5mTorr로 고정하여 증착하였고, ZnO:Cu 박막은 상기조건을 고정하고 전체 타겟에 대한 Cu칩의 면적비가 12%인 조건으로 증착하였다. 12%를 선택한 이유는 (002)면의 배향특성이 우수하였기 때문이다.

그림 3은 ZnO 박막과 ZnO:Cu 박막의 우선배향 특성과 구조적 특성을 XRD로 분석한 결과이며, 산소의 유량에 따른 영향을 살펴본 것이다. 산소를 포함하지 않은 경우에, ZnO 박막은 (002)면에 해당하는 피크가 두드러진 반면, ZnO:Cu 박막에서는 (002)피크가 나타나지 않았다.

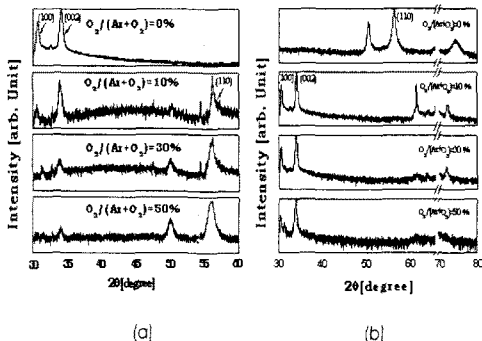


그림 3. 산소 첨가량에 따른 ZnO 및 ZnO:Cu 박막의 XRD 패턴 (a)ZnO 박막 (b)ZnO:Cu

(002)면의 배향특성을 보다 정량적으로 평가하기 위해 그림 3의 XRD 패턴을 이용하여 그림 4와 같이 ZnO 및 ZnO:Cu 박막에 대한 (002)면의 TC 값을 표현하였다. Cu를 도핑하지 않은 경우에 산소의 첨가는 박막의 (002)성장을 저해하는 경향을

나타내었다. ZnO 박막의 증착시 플라즈마에 포함된 산소가 높은 에너지를 가지고 기판 표면에 도착하여 산소의 중성원자들이 증착되는 동안 박막의 격자나 틈새에 침입하여 방향성이나 결정 크기에 영향을 준다는 견해가 있다.<sup>[4]</sup> 이러한 영향으로 인하여 특정한 방향으로의 성장보다는 다양한 배향성을 가진 성장을 유도하여 TC값을 저하 시키는 것으로 사료되며 기존의 보고된 바와 일치한다.<sup>[4]</sup> 한편, Cu가 도핑된 경우에는 산소의 첨가가 오히려 박막의 TC값을 증가시켰는데, 이는 증착시 첨가되는 산소가 Cu 이온과 반응하는데 주로 사용되어 산소원자가 기판에 높은 에너지로 도달하는 효과를 감소시켰기 때문으로 판단되며, 이는 ZnO 박막에 Cu 등의 불순물의 첨가가 기판에 수직인 (002)방향으로의 성장을 향상시킨다는 기존의 보고와 일치한다.<sup>[6]</sup>

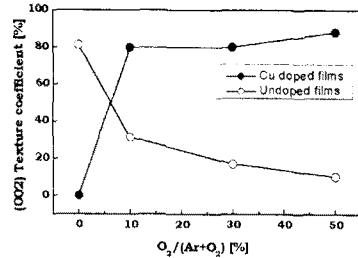


그림 4. 산소의 유량 변화에 따른 산출된 TC

그림 5는 Cu를 도핑한 ZnO 박막과 도핑하지 않은 ZnO 박막의 비저항값을 산소첨가 비율에 대하여 나타낸 것이다. Cu 도핑으로 인하여 ZnO 박막의 비저항값이 10<sup>8</sup>Ωcm 이상 갖는 것을 확인 할 수 있었는데, 이는 Cu 도핑 결과 생성되는 Cu<sup>2+</sup> 또는, Cu<sup>+</sup>가 박막내에서 전자를 포획하는 역할을 하기 때문이라고 보고되었다.<sup>[11]</sup> 한편 산소가 첨가되지 않은 경우, 스퍼터링 될 때 Zn, Cu 이온이 산소이온보다 과잉화 되는 현상이 발생하고<sup>[7]</sup>, 따라서 Zn, Cu가 ZnO 박막내의 전도 전자수를 증가시켜 박막의 비저항을 감소시킨 것으로 사료된다. 그리고 Cu가 도핑되지 않은 ZnO 박막에서도 유사한 경향을 보임을 확인할 수 있었다.

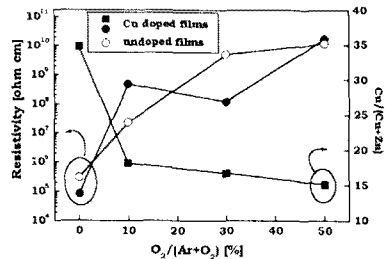


그림 5. 산소의 유량에 따른 박막의 비저항과 Cu의 조성비

### 2.2.3 증착압력에 따른 영향

증착 압력에 대한 영향을 보기 위하여 압력범위 3-12mTorr에서 ZnO:Cu 증착하였고, 증착시 조건은 기판 온도는 200℃, 고주파 전력 100W, O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 10% 및 Cu칩의 면적비 12%로 하였다. 증착압력에 따른 ZnO:Cu 박막의 배향성을 XRD로 분석하고 (002)면에 대해 산출된 TC값을 그림 6에 나타내었다. 증착압력에 따라 (002)면의 TC값은 변화가 거의 없었다. 따라서 ZnO:Cu 박막의 (002) 우선 배향성이 증착압력에 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

그림 7은 증착압력의 변화에 따른 ZnO 박막내의 Cu 도핑 농도 변화와 비저항값을 나타낸 것이다. 압력의 증가에 따라서 Cu의 상대적 양이 증가하였고, 비저항값은 감소하는 경향을 보였다. 이는 압력이 증가함에 따라서 증착시 Ar 이온이 증가하기 때문에 Cu의 스퍼터링률이 높아지고,<sup>[7]</sup> 이로 인한 산소와 결합하지 않은 잉여 Cu의 증가가 ZnO 박막내에서 전기전도도

를 증가시켜 비저항값을 감소시키는 역할을 하였기 때문이라고 생각된다. 높은 압력에서  $O_2/(Ar+O_2)=50\%$ 에서 실험을 한 결과, 상대적인 Ar의 양이 감소함에 따라서 Cu의 상대적인 도핑 비율이 급격히 감소하였다. 산소 유량비 50%에서 10mTorr 및 12mTorr로 증착한 경우에 3mTorr의 경우와 거의 비슷한 Cu의 양에도 불구하고 비저항이 현저하게 증가한 것은 앞의 산소의 첨가에서 고찰한 바와 같이 산소의 유량이 증가하였기 때문이라고 판단된다.

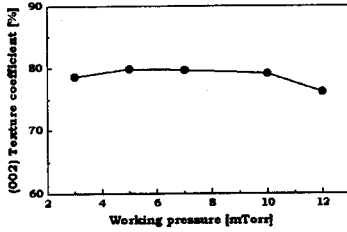


그림 6. 증착 압력에 따른 산출된 TC

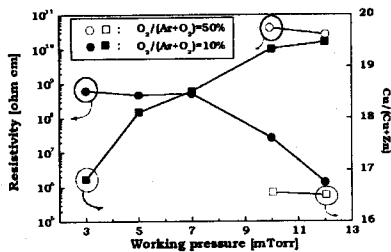


그림 7. 증착 압력에 따른 박막의 비저항 및 Cu의 조성비

### 2.2.4 SAW 필터의 제작 및 특성 측정

본 연구에서 증착된 Cu가 도핑된 ZnO박막은 c-축 우선 배향성과 비저항이 비교적 우수한 것으로 판단된다. ZnO 박막의 경우, 기판 온도 200°C, 고주파 전력 100W,  $O_2/(Ar+O_2)$  10%, 압력 5mTorr의 조건을, ZnO:Cu 박막은 기판 온도 200°C, 고주파 전력 100W,  $O_2/(Ar+O_2)$  10%, 전체 타겟에 대한 Cu칩의 면적은 0.3~12%의 조건을 사용하여 SAW 필터를 제작하였다. ZnO 및 ZnO:Cu로 제작된 SAW 필터의 특성중 중심주파수, 삽입손실,  $k_{eff}^2$ 의 특성을 서로 비교하였다. 또한, SAW 필터를 제작하여 Cu를 도핑하지 않은 ZnO박막으로 만든 SAW필터와 그 특성을 비교하여 Cu 도핑이 SAW 소자의 특성에 끼치는 영향을 알아보았다. 그림 8은 측정된 ZnO박막을 이용한 SAW 필터의 대표적인 주파수 응답을 나타낸 것이다. 상기 주파수 응답을 이용하여 그림 9의 cross-field 등가회로에 필요한 변수들을 측정 한 후, 식 (1)을 이용하여  $k_{eff}^2$ 을 산출하였다.<sup>[8]</sup>

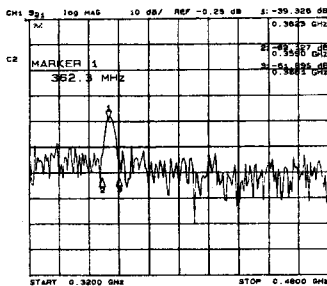


그림 8. ZnO 박막을 이용한 SAW 필터의 전형적인 주파수 응답 특성

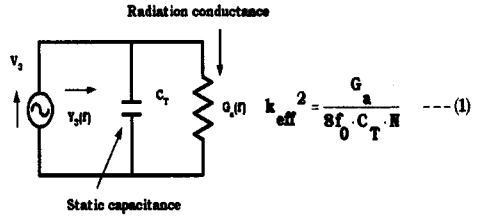


그림 9. SAW 필터의 IDT 등가회로

여기서,  $f_0$ 는 SAW필터의 중심주파수,  $C_T$ 는 IDT 전극의 총 정전용량,  $N$ 은 IDT쌍의 개수,  $G_a$ 는 IDT의 radiation conductance이다. 표 1은 제작된 SAW 필터의 측정값을 이용해 산출한  $k_{eff}^2$ 과 중심주파수를 나타낸 것이다. ZnO의 경우는  $k_{eff}^2=0.03\sim 0.13\%$ 의 값을 갖으며, ZnO:Cu의 경우는  $k_{eff}^2=0.28\sim 0.89\%$ 로 훨씬 큰값을 갖으며, 삽입손실도 ZnO:Cu의 경우가 ZnO 보다 훨씬 더 적은 것을 알 수 있었다.

표 1. 제작된 필터 SAW 필터 측정으로 산출된 주요 특성값 및  $k_{eff}^2$

Cu칩 비율 (%)	N	$f_0$ (MHz)	$k_{eff}^2$ (%)	삽입 손실 (dB)
0	25~50	360	0.03~0.13	32.3~39.3
0.3	25	364	0.35	22.9~24.9
2	25~50	387.3	0.77~0.28	12.3~21.1
6	50	550.1	0.59~0.60	14.6~14.7
12	25~50	462.1	0.40~0.89	16.9~19.8

### 3. 결론

본 연구에서 제작된 ZnO:Cu 박막은 반응성 스퍼터링에 산소를 첨가하여 제작된 ZnO 박막에 비해 우수한 c-축 성장성을 보였으며, 비저항 또한  $10^{10}\Omega\text{cm}$  이상을 얻을 수 있음을 확인하였다. 이러한 Cu 도핑에서는 박막내의 Cu 양과 그에 따른 산소의 유량이 중요한 증착변수임을 확인하였으며, ZnO:Cu의  $k_{eff}^2$ 은 도핑하지 않은 ZnO에 비해 우수하였고, 이에 따라 SAW 필터의 삽입손실도 적은 특성을 보였다.

본 연구는 한양대 전자재료 및 부품 연구센터(EM&C)의 연구장비 지원과 한국학술진흥재단 99선도연구지원사업(99-041-E00165 E2104)의 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

### [참고문헌]

- [1] A.Hartmann, M.K.Puchert, and R.N.Lamh, Surface and Interface Analysis. vol.24, 671-674 (1996)
- [2] M.Wu, W.Shih and W.Tsai, J. Phys. D: Appl. Phys. 31, 943-950 (1998)
- [3] A.E.Jimenez-Gonzalez, J. Solid State Chemistry, 128, 76 180 (1997)
- [4] S.Srivastav, C.V.R.V. Kumar, and A. Mansingh, J. Phys. D: Appl. Phys. 1768-1772 (1989)
- [5] M.Labeau, P.Rey, J.L.Deschanvres, J.C.Joubert, and G.Delabouglise, Thin Solid Films, 213, 94-98 (1992)
- [6] N.F.Foster, J. Vac. Sci. Technol., 6:111 (1969)
- [7] 이용의, 김형준, 양형국, 박준섭, 박종철, 김영진, Korean J. Crst., vol.6, No.22, 134-140 (1995).
- [8] M.Kadota and M.Minakata, IEEE Trans. on Ultrasonics, ferroelectrics, and Frequency Control, vol.42, No.3, 345-350 (1995)