

증착조건에 따른 ZnO 박막의 전기적 특성

이동윤

중부대학교 정보공학부

Electrical characteristics of ZnO Thin Film according to deposition conditions

Dong-Yoon Lee

Joongbu Univ.

Abstract

Zinc Oxide(ZnO) thin films on Si (100) substrate were deposited by RF magnetron sputter with changing sputtering conditions such as argon/oxygen gas ratios, RF power, and substrate temperature, chamber pressure and target-substrate distance. To analyze a crystallographic properties of the films, $\theta/2\theta$ mode X-ray diffraction, SEM, and AFM analyses. C-axis preferred orientation, resistivity, and surface roughness highly depended on Ar/O₂ gas ratios. The resistivity of ZnO thin films rapidly increased with increasing oxygen ratio and the resistivity value of $9 \times 10^7 \Omega\text{cm}$ was obtained at a working pressure of 10 mTorr with Ar/O₂=50/50. The surface roughness was also improved with increasing oxygen ratio and the ZnO films deposited with Ar/O₂=50/50 showed the excellent roughness value of 28.7 Å.

Key Words : ZnO thin film, Preferred orientation, Resistivity

1. 서 론

ZnO(zinc oxide)는 육방정계 불자이트(hexagonal wurtzite) 형태의 결정으로 6 mm 대칭성을 갖는 II - VI 쪽 화합물 반도체이며 압전성(piezoelectric), 반도성(semiconducting), 광도전성(photoconducting) 재료로서 ZnO 결정을 박막화하

여 압전특성을 이용함으로써 SAW(Surface Acoustic Wave ; 탄성 표면파) 필터, microactuator, 가스 센서, 발광 다이오드 및 투명 전도막 등에 널리 활용되고 있다.^[1]

ZnO 박막 증착방법에는 스퍼터링법(dc, magnetron, rf, ion beam, reactive)이 있는데 이는 압전성을 이용한 소자의 응용에 주로 사용된다.^[2] 스퍼터링법으로 박막 제조 시에는 증착 조건의 변화 즉, RF전력, 기판온도, 아르곤/산소(Ar/O₂)가스 비, 스퍼터링 압력, 기판과 타겟 사이의 거리등에 따라 우선배향성의 특성이 변하게 되며 증착 변수에 따른 C-축 배향성의 평가는 중요한 의미를 가

진다. 본 연구에서는 SAW 필터에 응용이 가능한 ZnO박막을 C-축 방향으로 실리콘(Si 100)기판 위에 RF 마그네트론 스퍼터링 법으로 증착 하였다. 스퍼터링 증착시 박막의 C-축 배향성과 결정화 양상의 관계를 X선 회절법과 주사전자현미경(SEM) 및 AFM으로 분석함으로서 SAW필터의 응용에 적합한 증착 조건을 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1 실험순서

본 실험에서는 높은 증착율, 넓은 증착 면적과 우수한 방향성(C-축 우선배향성)을 갖는 양질의 막과 투명하고 치밀한 막을 얻을 수 있는 RF Magnetron Sputtering 법으로 증착하였다. 본 실험에서는 ZnO 박막은 4 inch ZnO 타겟(99.999%)을 이용하여 조건을 변화시키면서 기초 실험을 한 후 양호한 조건인 스퍼터링 압력 10 mTorr, 기판온도 200°C, 기판-타겟의 거리 40 mm에서 Ar/O₂가스 비, RF 전력을 변화시키면서 Si (100)기판 위에 ZnO박막을 증착하였다. 증착 조건은 표 1 과 같다.

Deposition parameters	Conditions
RF power	50 ~ 250 W
Substrate temperature	R.T. ~ 300°C
Distance of target-substrate	40 mm
Ar/O ₂ gas ratio	100:0 ~ 0:100
Sputtering pressure	10 mTorr
Base Pressure	5×10 ⁻⁶ Torr

표 1. ZnO 박막 증착 조건

Table 1. Sputtering conditions of ZnO thin films

2.2. ZnO 박막의 구조적 특성 및 전기적 특성

ZnO 박막의 구조적 특성을 분석하기 위해 XRD를 이용하여 결정성 및 우선배향성을 조사하였고 ZnO 암전 박막 층의 표면을 조사하기 위해 SEM으로 관찰하였으며, ZnO 박막의 평활도는 AFM으로 분석하였다. 전기적 특성 변화를 분석하기 위해 Pt 기판 위에 ZnO박막을 증착한 다음 dc sputter

system을 이용하여 상부 전극으로 Al을 15분간 1000Å 두께로 증착 한 후 RT66A 프로그램을 사용하여 각각 증착 조건에 따른 저항을 구한 다음 비저항을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ZnO 박막의 증착 속도 변화

RF power를 50W에서 250W까지 50W간격으로 변화시켜 ZnO박막을 60분 동안 증착시킨 결과 막의 두께가 약 2100Å에서 10300Å으로 RF power가 증가함에 따라 막의 두께는 거의 선형적으로 증가하였다. RF power에 따라 막의 두께는 선형적으로 변하여 막의 두께를 조절할 수 있었고 기판 온도의 변화는 증착된 박막의 두께에 큰 영향을 미치지 않았다.

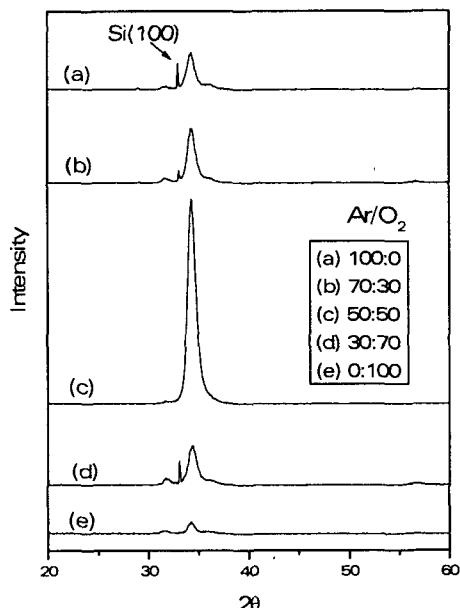


그림 1. RF power 150 W, 기판온도 200°C에서 Ar/O₂ 가스 비에 따른 ZnO 박막의 XRD

Fig. 1. XRD patterns of ZnO films at a function of Ar/O₂ gas ratio at RF power 150 W and substrate temperature of 200°C

3.2. Ar/O₂가스 비에 따른 결정성과 배향성

증착한 ZnO 박막의 결정성 및 C-축 우선배향성 정도를 분석하기 위해서 XRD를 사용하였다. 그림 1은 챔버압력 10 mTorr, 인가전력 150 W, 기판온도 200°C 및 타겟과 기판과의 거리 40 mm의 증착 조건에서 Si (100)기판에 Ar/O₂가스 비의 변화에 따라 증착된 ZnO박막의 결정성을 나타낸 그림이다. Ar/O₂가스 비에 따른 특성의 변화는 결정성 뿐만 아니라 ZnO박막을 SAW 디바이스로 응용하기 위한 특성 중 전기적 특성에 큰 영향을 미치므로 정확한 분석이 요구된다. 일반적으로 스퍼터링된 ZnO박막은 다결정이며 각 결정들은 기판에 수직인 결정학적 C-축으로 성장한다. Ar/O₂가스 비의 조성비 변화에 대한 ZnO박막 결정성은 그림 1의 결과에서 알 수 있듯이 기판에 수직인 100(2θ=31.770), 002(2θ=34.422), 101(2θ=36.253) 회절피크가 관찰되고 있다. 스퍼터링 가스 중 산소의 조성비에 대한 결정성은 산소의 조성비가 증가할수록 (002) 결정면에 대한 XRD 회절 피크는 산소의 조성비가 50% 일 때까지 증가하다가 그 이상 산소양이 증가하면 20가 34° 부근에서 기판에 수직인 (002) 방향에 ZnO의 peak intensity가 감소하는 특성을 보인다. 아르곤과 산소의 가스비가 50% 일 때 XRD 회절 피크가 가장 커고 (002) 결정면만이 성장되었다. 이와 같은 결과는 ZnO 박막 제조에서 ZnO 산화물 타겟을 사용할 경우 일정 정도의 산소 유입이 있어야 우수한 결정성을 가진 매끄러운 표면을 제작 할 수 있으나, 스퍼터링 가스인 산소조성비가 50% 이상으로 증가할 경우 Zn, O, ZnO의 스퍼터링율의 차이와 ZnO와 O의 표면결합에너지 차이 및 결정학적 구조의 관점에서 octahedral interstitial site로 Zn원자가 들어가기 때문에 과도한 산소의 유입에 따른 입자 배향성등의 변화에 따라 결정성이 저하된다.^[3] 그림 2는 ZnO박막의 Ar/O₂가스 비의 변화에 따른 비저항을 구한 것으로 비저항의 변화는 산소의 유입이 없는 순수한 아르곤 분위기에서 증착한 ZnO 박막의 비저항은 10³ Ωcm 정도로 비교적 낮은 비저항 값을 갖지만 산소의 유입이 시작되면 급격히 비저항이 증가하여 유입되는 산소의 양이 50% 정도면 약 9×10⁷ Ωcm의 값을 가지며 그 이상의 산소가 유입되어도 증가폭은 미미하고 포화되는 특성을 보였다. 본 실험에서는 Si (100)기판에 챔버압력 10mTorr,

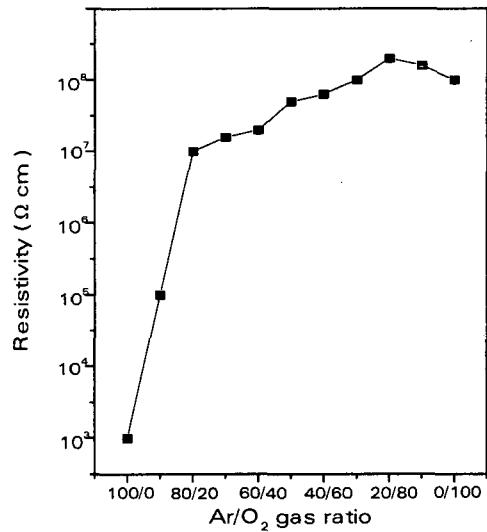


그림 2. 챔버압력 10 mTorr, RF power 150 W, 기판온도 200°C 및 타겟과 기판거리 40 mm에서 Si (100) 기판에 증착된 ZnO박막의 Ar/O₂ 가스 비에 따른 비저항 변화

Fig. 2. The change of resistivity of ZnO films on Si (100) as function of Ar/O₂ gas ratio at 10 mTorr, 150 W, 200°C and a target/substrate distance of 40 mm

인가전력 150 W, 기판온도 200°C, 타겟과 기판과의 거리 40 mm의 증착 조건에서 Ar/O₂가스 비 변화에 따라 제작된 ZnO박막의 결정성 및 표면현상의 관계를 살펴보기 위해 제작된 박막의 표면현상 및 roughness 변화량에서 Ar/O₂가스 비 = 50/50 일때AFM 분석으로 조사하였으며 그 결과는 그림 3에 나타내었다. 그림에서 순수 아르곤만으로 증착된 박막의 평균 거칠기(average roughness)는 96.5 Å으로 가장 거친 표면형상을 보였다. Ar/O₂가스 비에서 유입되는 산소의 양이 증가할수록 표면 거칠기가 향상되어 Ar/O₂=50/50 에서 비교적 매끈하고 평탄한 표면형상인 28.7Å의 거칠기를 가졌지만, 그이상의 산소가 유입되면 표면거칠기는 나빠지는 특성을 보여 Ar/O₂=10/90 에서 37.2Å의 거칠기를 가졌다. 이와 같은 결과는 ZnO 박막 증착에 있어서 스퍼터링시 일정의 산소 유입이 있어야 결정성과 표면형상이 우수한 박막을 제작 할 수 있

다. 따라서, 결정성과 표면현상에 스퍼터링 가스인 Ar/O₂가스 비가 중요한 영향을 미치는 것을 관찰할 수 있었고, SAW device에서 박막의 두께 편차에 의해 발생하는 주파수 변형의 문제를 해결하기 위해 요구되는 수십 Å ~ 수Å정도의 균일한 박막의 제조가 Ar/O₂가스 비에 의해 정밀히 제어될 수 있음을 보여 주었다. SAW 필터에 응용 시에 박막 표면이 거칠면 국부적인 속도 변화에 따른 주파수 변화가 심하게 되므로 평탄하고 매끄러운 표면의 ZnO박막이 요구된다.

그림 3의 SEM 사진은 ZnO 박막의 단면이 아주 치밀한 주상구조로 성되었음을 보여주며, 특히 Ar/O₂가스 비가 50% 일 때 rocking curve의 표준 편차 $\sigma = 1.8^\circ$ 로 C-축 우선 배향성이 아주 우수하여 고주파수 SAW 필터에 우수한 수 있는 ZnO박막

Topography, 4 HDP

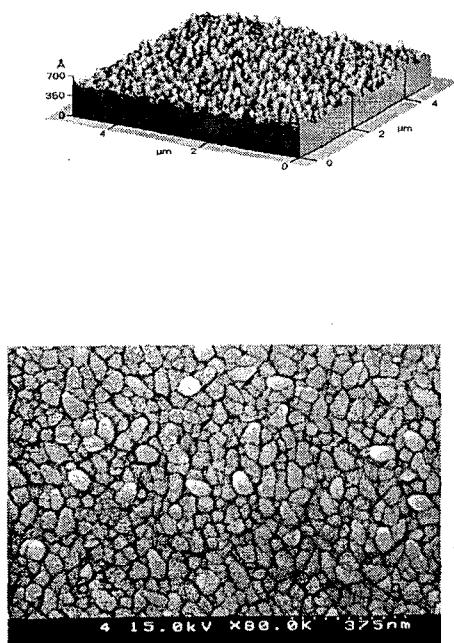


그림 3. Ar/O₂ = 50/50일 때 AFM 분석과 SEM 사진

Fig. 3. AFM analysis and SEM as to Ar/O₂ = 50/50

3.3 기판온도에 따른 비저항 변화

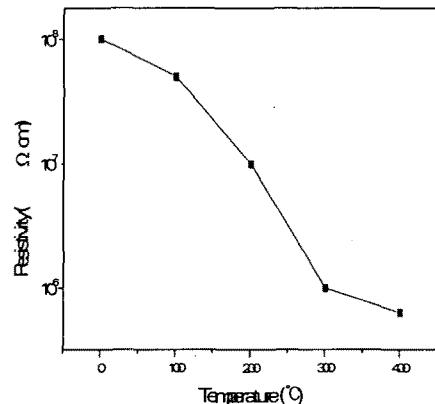


그림 4. 기판온도에 따른 ZnO 박막의 비저항 변화

Fig. 4. The change of resistivity of ZnO films as a function of substrate temperature

그림 4는 Ar/O₂가스비가 50:50, 인가전력 150W, 챔버압력 10 mTorr 및 타겟과 기판과의 거리 40 mm의 증착 조건에서 기판온도를 변화시키면서 증착된 ZnO박막의 비저항 변화를 나타내고 있다. 기판온도가 상온에서 300°C로 증가함에 따라 약 $2 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ 에서 $8 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ 로 비저항 값이 감소하는 특성을 보여준다. 이와 같이 기판온도가 증가함에 따라 비저항이 감소하는 것은 비 화학 양론적인 관점에서 기판온도가 증가함에 따라 결합에너지가 낮은 산소 원자가 증착된 ZnO 박막내에서 높은 에너지를 갖는 입자들의 충돌이 있을 경우 우선적으로 재스퍼터링되어 박막을 Zn 과잉 상태로 촉진시켜 과잉 Zn 이온, 산소 결합등과 같은 결함수의 증가로 인한 전도 물질의 증가가 비저항의 감소의 원인이 된다.

4. 결 론

- (1) 본 실험 조건하에서 제작된 ZnO 박막은 모든 제작조건에서 기판에 수직한 (002) 결정면이 존재하는 우수한 C-축 우선 배향성을 보였다.

특히, RF전력 150 W, 챔버 압력 10 mTorr, 기판온도 200°C, 스퍼터링 가스인 Ar/O₂의 가스 혼합비가 50/50의 조건에서 증착된 ZnO박막은 우수한 C-축 우선 배향성과 높은 비저항 값 그리고 평탄한 표면을 가졌다.

- (2) Ar/O₂가스 비에서 산소량의 증가에 따라 증착된 ZnO 박막의 성장속도는 감소하며 Ar/O₂가스 비가 50% 일 때 XRD 회절 피크가 가장 컸고 (002) 결정면만이 성장되었다.
- (3) 표면 형상 및 거칠기는 산소의 양이 증가함에 따라 개선되었다. 증착된 박막의 표면 거칠기는 가스혼합비가 50/50에서 균일한 표면형상을 얻을 수 있었고 기판온도가 상온에서 300°C로 증가함에 따라 약 $2 \times 10^8 \Omega\text{cm}$ 에서 $8 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ 로 비저항 값이 감소하는 특성을 보여준다. 이와 같이 기판온도가 증가함에 따라 비저항이 감소하는 것은 전도 물질의 증가가 비저항의 감소의 원인이 된다.

참고 문헌

- [1] J.L. Deschanvres, P.Ray, G.Delabouglise, M.Labeau, J.C.Joubert and J.C.Peuzin, Sensors and Actuators A, 33, 43, 1992.
- [2] S. Maniv and A. Zangvil, "Controlled texture of reactively RF sputtered ZnO thin film", J-Appl. Phys., 49, 2787, 1978.
- [3] Fabio Quaranta, Antinio Valentini, Federica R.rizzi and Giuseppe Casamassima, J Appl. Phys., 74, 244, 1993.