

탄성표면파 필터용 ZnO 압전 박막의 제조

이동윤, 박재준

중부대학교 정보통신학과, 전기전자공학과

The Preparation of ZnO Piezo-electric Thin Film for Surface Acoustic Wave Filter

Dong-Yoon Lee, Jae-Jun Park

Joongbu Univ.

Abstract

Zinc Oxide(ZnO) thin films on Si (100) substrates were deposited by RF magnetron reactive sputtering. The characteristics of zinc oxide thin films with changing sputtering conditions such as argon/oxygen gas ratios, RF power, and substrate temperature, chamber pressure and target-substrate distance were investigated. 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 28.7A.

Key Words : ZnO thin film, Preferred orientation, Resistivity

1. 서론

ZnO(zinc oxide)는 육방정계 불자이트(hexagonal wurtzite) 형태의 결정으로 6 mm 대칭성을 갖는 II- VI 족 화합물 반도체이며 압전성(piezoelectric),반도성(semiconducting), 광 도전성(photoconducting) 재료로서 ZnO결정을 박막화하여 압전특성을 이용함으로써 SAW(Surface Acoustic Wave ; 탄성 표면파 필터¹⁾, 발광 다이오드 및 투명 전도막 등에 널리 활용되고 있다²⁾. 압전 특성을 활용하기 위한 ZnO박막은 유리, 실리콘, 금속 박막 등의 기판 상에 형성되는 C-축 다결정 배향막과 사파이어 등의 단결정 기판 상에 형성되는 단결정 막이 디바이스에 응용되고 있으며 ZnO가 갖는 결정 대칭성에 따라 다결정박막이라도 그의 C-축 방향과 극성이 일치되어 있으면 단결정 박막과 등가인 압전성을

갖는다. 압전 박막으로 ZnO를 이용할 때 가장 중요한 특성 가운데 하나가 바로 C-축 배향성이다.

ZnO 박막 증착 방법에는 스퍼터링법(dc, rf, magnetron, ion beam, reactive)이 있는데 이는 압전성을 이용한 소자의 응용에 주로 사용된다.³⁾ ZnO박막은 C-축이 기판(substrate)상에 수직으로 우선 배향(preferred orientation)현상을 나타낸다. ZnO박막이 양호한 압전성을 갖기 위해서는 결정 구조에서 나타나는 C-축이 기판 상에 수직으로 배향하고 그 편차가 6°이하이며 높은 압전 결합계수와 비저항은 $10^6 \Omega\text{cm}$ 이상의 값이 요구된다. ZnO 박막 성장 시 C-축으로 배향된 입자들의 기판에 대한 수직도가 감소할수록 압전 결합계수가 낮아져 그 효율성이 낮아진다. 그러므로 스퍼터법으로 박막 제조 시에는 증착 조건의 변화 즉, RF전력, 기판온도, Ar/O₂ 가스비, 스퍼터링 압력, 기판과 타

겟 사이의 거리등에 따라 우선배향의 특성이 변하게 되며 증착 변수에 따른 C-축 배향성의 평가는 중요한 의미를 가진다. 본 연구에서는 SAW 필터에 응용이 가능한 ZnO박막을 C-축 방향으로 실리콘(Si 100)기판 위에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착 하였다. 스퍼터링 증착시 박막의 C-축 배향성에 영향을 크게 미치는 Ar/O₂ 에 따른 C-축 배향성과 결정화 양상의 관계를 X선 회절법과 전자현미경 및 AFM으로 분석함으로써 SAW필터의 응용에 적합한 증착 조건을 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1. 실험순서

본 연구에서 사용된 기판은 Si (100)으로 박막성장의 기저 면인 기판 오염은 ZnO 박막 성장에 영향을 미칠 수 있으므로 이 물질을 제거하기 위하여 아세톤, 알코올, 증류수 속에서 각각 10분간 초음파 세척을 한 후 질소를 이용해 송풍 건조하였다. 증착 전 챔버내 불순물을 최대한 제거하기 위해 챔버의 초기 진공도는 로터리 및 확산펌프를 이용하여 5×10⁻⁶ Torr를 유지한 후 반응성 가스인 고순도의 Ar/O₂ 혼합가스의 비율을 변화시키며 챔버 내로 주입하였다. 그리고 타겟 표면에 형성된 불순물과 초기의 불안정한 상태의 플라즈마를 안정화시키기 위해 shutter를 닫은 상태에서 기판 홀더를 타겟으로 부터 180°회전시키고 각각 30분씩 pre-sputtering을 하였으며, 그 후에 타겟과 기판 홀더를 일직선으로 정렬한 다음 shutter를 열어 ZnO박막을 증착하였다. ZnO 박막은 4 inch ZnO 타겟(99.999%)을 이용하여 조건을 변화시키면서 기초 실험을 한 후 양호한 조건인 스퍼터링 압력 10 mTorr, 기판온도 200℃, 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 ℃
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

각 증착 조건에서 제작된 ZnO 박막의 두께는 Tencor의 Alpha-step 200을 이용하여 측정된 다음 SEM으로 측면 사진을 찍어 두께를 보정하였다. 또한, Ar/O₂ 혼합 가스 비, RF전력 등의 증착 변수에 따른 ZnO 박막의 구조적 특성을 분석하기 위해 X-ray diffractometer를 이용 $\theta/2\theta$ 및 FWHM을 측정하여 결정성 및 우선 배향성을 조사하였다. 이때 X-ray는 Cu ka line(=1.54060Å)을 사용하였으며, 스텝 폭과 주사속도는 각각 0.02, 0.2(sec) 이었다. ZnO 압전 박막 층의 표면을 조사하기 위해 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰하였다. 그리고 ZnO 박막의 평활도는 AFM으로 분석하였고 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

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. 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/O₂ 가스 비의

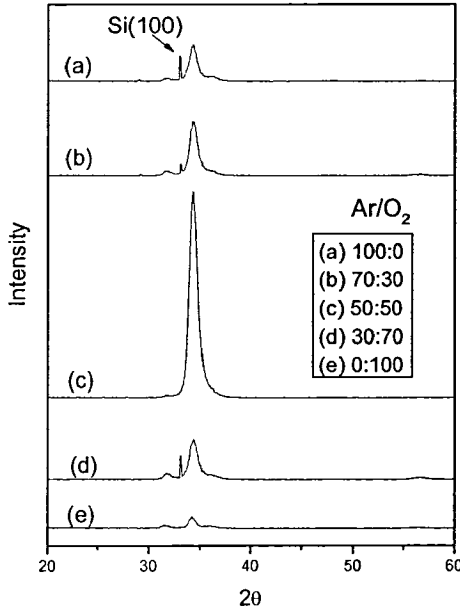


그림 1. RF power 150 W, 기판온도 200°C에서 Ar/O₂ 가스 비에 따른 ZnO 박막의 XRD
 Fig. 1. XRD patterns of ZnO films at a function of Ar/O₂ gas ratio at RF power 150 W and substrate temperature of 200°C

변화에 따라 증착된 ZnO박막의 결정성을 나타낸 그림이다. Ar/O₂가스 비에 따른 특성의 변화는 결정성뿐만 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/O₂ 가스 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 산소

의 조성비가 50% 일 때까지 증가하다가 그 이상 산소 양이 증가하면 2θ가 34° 부근에서 기판에 수직인 (002) 방향에 ZnO의 peak intensity가 감소하는 특성을 보인다. 아르곤과 산소의 가스비가 50% 일 때 XRD 회절 피크가 가장 컸고 (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 표면 결합에너지 차이 및 결정학적 구조의 관점에서 octahedral interstitial site로 Zn원자가 들어가기 때문에 과도한 산소의 유입에 따른 입자 배향성등의 변화에 따라 결정성이 저하된다. 그림 2는 ZnO 박막의 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 10 mTorr, 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 일때 AFM 분석으로 조사하였으며 순수 아르곤만으로 증착된 박막의 평균 거칠기(average roughness)는 96.5Å으로 가장 거친 표면현상을 보였다. Ar/O₂가스 비에서 유입되는 산소의 양이 증가할수록 표면 거칠기가 향상되어 Ar/O₂=50/50에서 비교적 매끈하고 평탄한 표면현상인 28.7Å의 거칠기를 가졌지만, 그이상의 산소가 유입되면 표면 거칠기는 나빠지는 특성을 보여 Ar/O₂=10/90에서 37.2Å의 거칠기를 가졌다. 이와 같은 결과는 ZnO 박막 증착에 있어서 스퍼터링시 일정의 산소 유입이 있어야 결정성과 표면현상이 우수한 박막을 제작 할 수 있다. 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 수십Å ~ 수Å 정도의 균일한 박막의 제조가 Ar/O₂가스 비에 의해 정밀히 제어될 수 있음을 보여 주었다. SAW 필터에 응용 시에 박막표면이 거칠면 국부적인 속도 변화에 따른 주파수 변화가 심하게 되므로 평탄하고 매끄러운 표면의 ZnO박막이 요구된다.

그림 3은 Si 100 기판에 10 mTorr, 인가전력 150 W, 기판온도 200°C 및 타겟과 기판과의 거리 40 mm의 증착 조건에서 아르곤과 산소 비의 변화에 따라 증착된 ZnO 박막 중 50:50의 비율에서의 미세구조를 확인하기 위해 전자 주사 현미경(SEM)을 이용하여 분석한 결과이다. 스퍼터링 가스 중 O₂의 유입이 일어나면 증착된 박막의 결정립의 형상은 변화하여 매끄럽고 전체적으로 매우 치밀한 형태의 결정립 형상을 보이지만 O₂의 유입이 증가할수록 큰 모양의 결정립들이 성장하기 시작하고 순수 O₂만으로 증착한 박막의 결정립들은 전체 결정립들이 큰 모양의 결정립 형상으로 변화하는 것을 보이는데, 이러한 표면현상은 증착도중 박막표면에서 재스퍼터링이 발생하는 것을 나타낸다. 그러나 전체적으로 기판에 평행한 (002) 결정면이 주상구조로 성장하였으며, 다른 이상의 결정면은 존재하지 않았다. 이와 같은 박막의 결정립 현상과 결정성 결과와 비교하면 스퍼터링 가스 중 약 50% 정도의 O₂의 유입이 일어나면 성장한 결정립의 구조가 매우 치밀한 형상을 보여 C-축 배향성이 향상되는 결과와 일치함을 알 수 있고 그 이상의 O₂의 유입이 일어나면 매우 치밀한 주상구조의 결정립이 큰 모양의 형태로 변화하여 우선 배향성을 저하시킨다. 따라서 O₂의 유입이 일어나면 발생하는 박막표면의 재스퍼터링이 결정성 및 결정립의 구조에 큰 영향을 미친다. 이와 같은 결과에서 성장한 결정립의 형상이 치밀하고 매끄러울수록 증착된 박막의 우선 배향성이 좋을음을 알 수 있다.

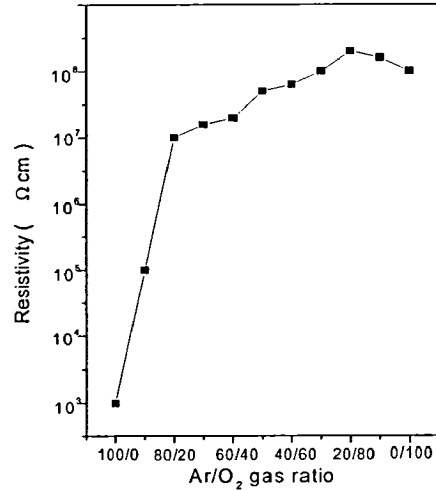


그림 2. 챔버압력 10 mTorr, RF power 150 W, 기판온도 200°C 및 타겟과 기판거리 40 mm에서 Si (100)기판에 증착된 ZnO박막의 Ar/O₂ 가스 비에 따른 비저항 변화

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

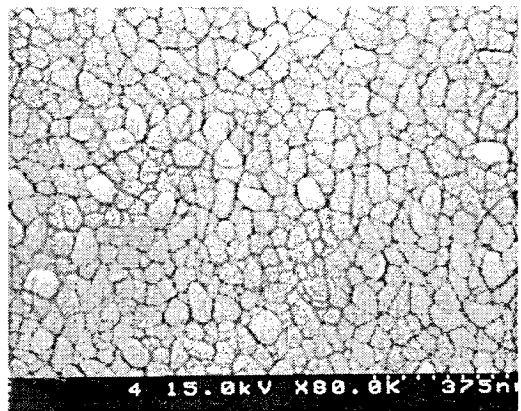


그림 3. Ar/O₂ 가스 비(50:50)에 따른 SEM 사진
Fig. 3. The SEM Photograph as a function of Ar/O₂ gas ratio(50:50)

4. 결 론

1. 본 실험에서 제작된 ZnO 박막은 모든 제작조건에서 기판에 수직한 (002) 결정면이 존재하는 우수한 C-축 우선 배향성을 보였다. 특히, RF 전력 150 W, 챔버 압력 10 mTorr, 기판온도 200°C, 스퍼터링 가스인 Ar/O₂의 가스 혼합비가 50/50의 조건에서 증착된 ZnO박막은 최고의 C-축 우선 배향성과 높은 비저항값 그리고 평탄한 표면을 가지므로 고주파용 SAW device의 압전 재료로 사용 가능 하다.
2. 표면 형상 및 거칠기는 산소의 양이 증가함에 따라 개선되었다. 증착된 박막의 표면 거칠기는 아르곤/산소 혼합비에서 산소가 유입되면서 급격히 개선되어 가스혼합비가 50/50에서 매우 균일한 표면 형상을 얻을 수 있었다.
3. 본 실험 조건하에서 약 6000Å의 두께인 ZnO박막에서 산소량의 증가에 따라 기판에 수직인 방향으로의 비저항이 증가하여 50%의 산소 분위기 하에서 약 $9 \times 10^7 \Omega\text{cm}$ 의 값을 가지며 그 이상의 산소가 유입되어도 증가폭은 미미하고 포화되는 특성을 보였다.

참고 문헌

1. J.L. Deschanvres, P.Ray, G.Delabouglise, M.Labeau, J.C.Joubert and J.C.Peuzin, Sensors and Actuators A, 33(1992)43
2. Tomonobu Hata, Etsuji Noda, Osamu Morimoto and Toshio Hada, Appl. Phys.Lett., 37(1980)633
3. Tsuneo Mitsuyu, Osamu Yamazaki, Kenzo Ohji and Kiyotaka Wasa, Ferroelectrics, 42(1982)233