

ZnO 박막과 유전체 박막으로 구성된 이중구조의 물성 및 표면 탄성과 특성

이용의, 김형준, 양형국*, 박순섭*, 박종철*, 김영진**

서울대학교 무기재료공학과, *전자부품종합기술연구소, **경기대학교 재료공학과

A Study on SAW Properties of Bilayer Thin Film Structure Composed of ZnO and Dielectric Thin Films

Y. E. Lee, H. J. Kim, H. G. Yang*, S. S. Park*, J. C. Park* and Y. J. Kim**

Dept. of Inorganic Materials Eng., Seoul National University

*Korea Electronic Technology Institute

**Dept. of Materials Engineerings Kyonggi University

요 약

Glass/SiNx/ZnO 적층 박막구조의 SAW 특성 변화를 분석하였다. ZnO 박막은 rf magnetron sputter를 이용하여, 산소를 반응성 가스로 Ar과 함께 진공챔버내에 주입시켜 증착하였고, 주로 산소량에 따른 박막의 특성 변화를 관찰하였다. 산소 분압은 ZnO 박막의 증착속도 및 결정성에 많은 영향을 주고 있었으며, rocking curve의 결과에 의하면 (002) 배향성을 가진 ZnO 박막의 c-축 수직도가 Ar과 산소의 유량비가 67/33에서 가장 좋은 2.17도를 보여주고 있다. 이 값은 ZnO 박막을 압전요소로 사용하기에 충분한 조건이다.

SiNx의 두께를 7000Å, ZnO 박막의 두께를 5μm로 한 glass/SiNx/Al/ZnO의 박막 적층 구조의 SAW 특성을 보면 ZnO/glass 구조와 비교시 SAW 속도가 최대 2.2% 까지 증가했음을 알 수 있었다.

Abstract

SAW properties of SiNx/ZnO bilayer thin film structure were analyzed. ZnO thin films were deposited by rf magnetron sputter using O₂ gas as an oxidizer. Structure of ZnO thin films was affected by Ar/O₂ ratio. At the gas ratio of Ar/O₂=67/33, the standard deviation of X-ray rocking curve of (002) preferred ZnO thin film was 2.17 degree. This value is sufficient to use ZnO thin films as an acoustic element.

SAW velocity of glass/SiNx(7000Å)/Al/ZnO(5μm) structure was max. 2.2% faster than that of ZnO/glass.

1. 서론

ZnO 압전 박막은 n-type 반도체로서 센서, varistor, SAW 소자, 투명전극 등에 널리 사용되고 있는 촉망받는 재료이다. 특히 ZnO 박막의 큰 장점 중의 하나는, Si 기판상에 증착하여 기존의 Si 공정과 연계시킴으로써 집적회로에서 acoustic element를 monolithic화하는 것이 가능하다는 것이다.^{1,2)} 그러나 ZnO는 반응성이 매우 좋은 물질이기 때문에, Si공정과 연계시 여러 가지 문제점이 도출되어 왔다.³⁾ 특히 ZnO 상에 전극 재료인 Al이나 중간층 재료를 증착하거나 에칭 시에 ZnO의 손상은 물론 공정 장비까지 오염이 되기 쉽다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 제안된 것이 ZnO를 유전체 박막으로 passivation 하는 것이다. 발표된 대표적인 유전체재료는 Si_3N_4 로서 Si/SiO₂ 기판에 증착된 ZnO 박막위에 증착한다. Si_3N_4 는 PECVD를 주로 사용하며, 두께는 약 200-500nm 정도로 한다. 이 결과에 의하면 passivation된 ZnO 박막을 HCl과 HNO₃ 혼합액에 넣어도 ZnO에 손상이 없다고 보고되고 있다. 그러나 Si_3N_4 로의 Zn의 확산이 발생된다.⁴⁾ 이 실험 결과에 의하면 350°C 에서 확산 속도가 약 $0.25\mu\text{m}/\text{h}^{1/2}$ 이다. 그러나 이것은 증착속도를 빨리 (확산 속도보다 6배 정도)함으로써 해결이 가능하다. 또한 표면탄성과파(SAW) 소자로 이용시, Si/SiO₂/Al/ZnO/ Si_3N_4 등의 구조에서 상속도(phase velocity)와 삽입 손실의 변화에 대한 연구도 보고되고 있다.^{5,6)} 이와 같이 Si_3N_4 로 passivation에 함으로써 속도가 증가하는 것은 Si_3N_4 가 ZnO에 비해 높은 Rayleigh파 속도를 갖기 때문인 것으로 알려져 있다. 그 밖에도 ZnO 박막을 이용한 적층 구조에서의 SAW 특성 변화에 대한 연구 결과가 보고되고 있다.^{7,8)}

한편 ZnO 박막을 Si 공정과 연계시 발생할 수 있는 다른 가능성은 SiN_x 박막상에 ZnO 박막이 증착되는 경우이다. 그러나 아직 Si_3N_4 박막상에 ZnO 박막을 증착하여 성장 특성을 분석하고, 이 구조에서의 SAW 특성에 대한 연구는 별로 진행된바가 없기 때문에, 본 논문에서는 유리 기판을 이용하여 ZnO 박막의 특성 변

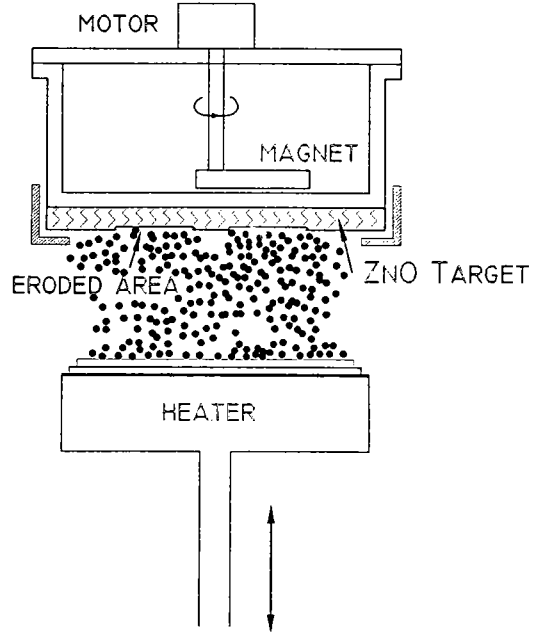


Fig. 1 Schematic diagram of rf magnetron sputter.

화를 분석한 후 SiN_x 기판에 이를 적용하고, 이 ZnO 압전박막의 적층구조에 대한 SAW 특성 변화 연구를 수행하였다.

2. 실험 방법

ZnO 압전박막의 증착은 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하였으며, 우선 Corning 7059 유리기판위에 c축 배향된 ZnO 박막을 증착시키기 위한 적정 조건을 찾아내고, 다음에 glass/ SiN_x 상에 ZnO 박막을 증착하여 SAW 특성을 분석하였다. 이때 타겟과 기판과의 거리를 4-6cm로 변화시켰으며, 타겟으로는 지름 6 in.의 ZnO (고순도 화학연구소, 4N) 소결체를 사용하였다. Fig. 1에 스퍼터링장치의 개략도를 나타내었다. 이때 Ar/O₂의 비는 일정하게 하면서 O₂비를 0%-75%로 변화시켰으며, 박막 증착시 진공도는 5-50 mTorr로 변화시키면서 행하였다. 기판의 온도는 25°C-300°C로 변화시켰으며 인가한 RF Power는 100~500W였다.

증착된 박막의 결정학적 특성을 알아보기 위하여 XRD분석을 하였다. 분석에 사용된 기기는 일본 Rigaku

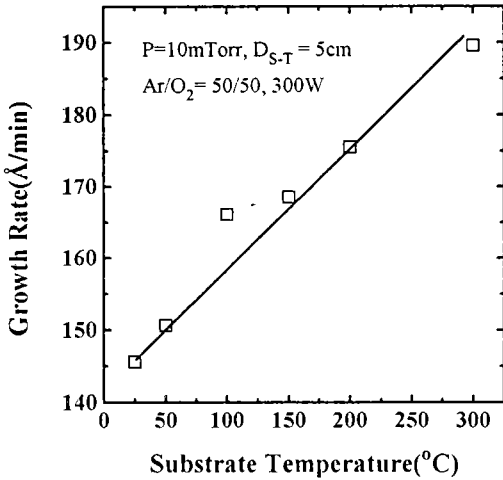


Fig. 2 Growth rate as a function of substrate temperature.

사의 제품으로 분석 조건은 35KeV, 20mA에서 scan speed 4°/min였다. 사용한 X-ray는 CuK α 선으로 파장은 1.5406Å이다. 2 θ 는 30~75°로 하였다. 증착속도는 stylus profiler로 박막의 두께를 구한 후, 이 값을 증착 시간으로 나누어서 계산하였다. SAW 특성의 분석을 위해서 Al 박막을 IDT (Inter-digital transducer)로 사용한 glass/SiNx/Al/ZnO의 박막 적층 구조로 SAW 소자를 제작하고 HP 사의 Network Analyzer(8510C)를 사용하여 주파수 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

증착 변수에 따른 증착 속도의 변화를 보면, 우선 rf 인가전력 변화시 인가전력을 증가시킬수록 증착속도는 거의 직선적으로 증가하는 일반적인 경향성을 갖고 있었다.

Fig. 2는 Ar/O₂=50/50, 10 mTorr 챔버압력, 인가전력 300W에서 기판온도를 변화시켰을 경우의 증착속도를 나타내었다. 기판온도가 증가할 수록 전반적으로 증착속도가 증가함을 알 수 있다. 이러한 현상은 다음과 같은 복합적인 요인에 의해서 일어난다고 생각된다. 첫째, 타겟에서 스퍼터링되는 Zn와 O의 스퍼터링 양의 차이에 기인한다. 실제 스퍼터링의 경우 타겟에서는

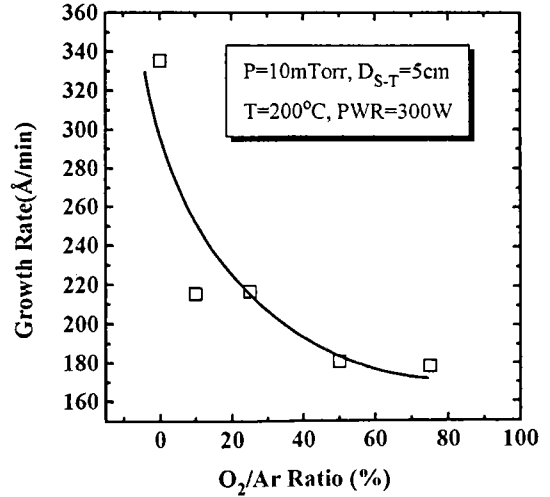


Fig. 3 Growth rate as a function of Ar/O₂ gas ratio.

Zn-O의 분자상태의 스퍼터링 뿐만 아니라 이들이 각각 단원자 상태로 스퍼터링되는 양도 상당한 것으로 알려져 있다. 이때 스퍼터링율의 차이는 스퍼터링되는 물질과 Ar과의 질량차가 작을수록 커진다. 또한 스퍼터링율은 보다 질량이 큰 Ar을 이용할 경우가 O의 경우보다 크므로, 타겟에서는 Ar과 질량 차이가 보다 적은 Zn가 O 보다는 스퍼터링이 많이 되는 것이다. 그러므로 Zn 단원자 상태로 스퍼터링되는 입자들의 상대적인 비가 증가하여, 이들이 기판표면에서 산소와 결합하는 추가 반응이 요구되며, 형성되는 막 표면에 단원자의 입자량이 많을수록 산화반응이 일어나는 데 필요한 더 많은 에너지가 필요한 까닭으로 여겨진다. 둘째, 표면결합에너지의 차이에 의한 Zn와 O의 상대적인 스퍼터링차이에 기인한다. 이때 표면 결합에너지는 덩어리(Bulk) 상태에서 Zn와 O를 각각 분리해낼 때 필요한 에너지로 Zn의 경우 약 10.8eV이며, O의 경우 약 4.8eV로⁹⁾ 2배 이상 큰 것으로 알려져 있으며, 따라서 형성되는 ZnO 박막은 조성이 화학양론적이지 못하게 되는 것이다. 여기서 만약에 증착되는 박막에 높은 에너지를 가진 입자들의 충돌이 있을 경우 박막에 O를 우선적으로 먼저 재스퍼터링시켜서 Zn 과잉의 상태를 더욱 촉진시킬 것으로 생각된다. 만약에 형성되는 박막에 O가 재스퍼터링된다면 박막은 Zn 과잉인 상태로 증착되며, 기판온도를 증가시킬 경우 열에너지의 공급

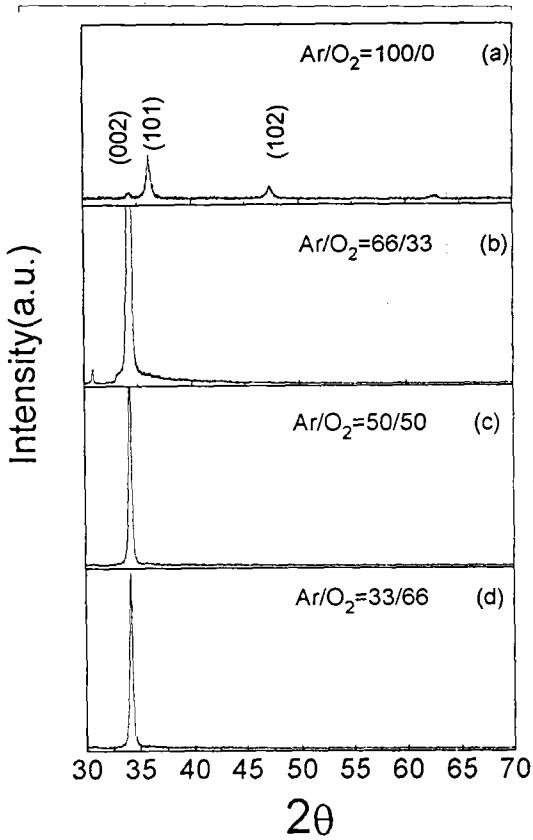


Fig. 4 XRD patterns of ZnO thin films at different Ar/O₂ gas ratio.

으로 인해 주위의 O와 반응을 더욱 촉진시켜서 낮은 기판온도 경우보다는 O결핍이 덜한 상태로 되는 것이다.

Fig. 3은 챔버압력 10 mTorr, 기판온도 200°C, 인가 전력 300W의 조건에서 ZnO 박막을 증착할 경우 가스 조성비에 따른 증착속도의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 O₂의 비가 증가할수록 증착속도는 감소함을 알 수 있다. 이는 결합 에너지를 고려하지 않으면 타겟에 충돌하는 입자와 스퍼터링되는 입자 사이의 에너지 전달은 두 입자의 무게가 비슷할 경우 최대가 되므로 O₂가 없을 경우에 증착속도가 제일 크게 된다. 그러나 O₂의 비가 증가하면 Ar에 의해 타겟에서 스퍼터링되는 양이 줄어들 것이므로 증착속도는 감소하게 된다. 또 다른 이유로는 O₂ 량의 증가로 ZnO 타겟에서 Zn, O의 원소 상태로 떨어질 뿐 아니라

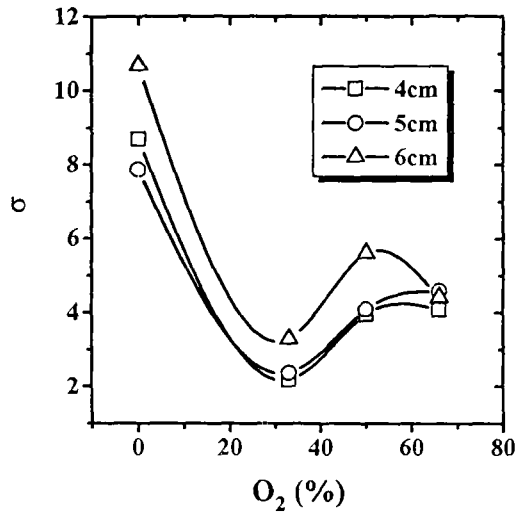


Fig. 5 Standard deviation of X-ray rocking curve as a function of Ar/O₂ gas ratio.

agglomerate 들이 함께 스퍼터링 되기 때문이다. 이러한 현상은 Barends¹⁰⁾의 실험 결과에서도 보고되고 있다. 이것에 의하면 초기 10% O₂까지는 Zn, O만이 스퍼터링되다가 10% 이상의 O₂가 챔버 내로 주입될 경우 Zn, O이외에 agglomerate들이 함께 스퍼터링되어 산소 유입량이 증가할수록 증착속도는 감소한다고 보고하고 있다.

또한 O₂ 가스 조성비의 변화는 증착속도 뿐만이 아니라 Fig. 4와 5의 XRD 결과와 같이 결정성에도 크게 영향을 미치고 있다. XRD 패턴의 결과를 보면 가스 조성비의 변화에 따라서는 큰 차이점을 보이고 있지는 않다. 그러나 실제의 경우 기판에 우선배향성이 얼마나 우수한가는 rocking curve라고 불리는 측정법에 의해서 측정 가능하다. 이는 최대 강도를 보이는 회절피크의 2θ 지점에 X선 검출기를 고정시키고 시편을 θ로 회전시켜서 검출되는 X선 강도를 가우시안 분포로 가정하여 표준편차값(σ)으로 나타내는 것으로, 이 값이 작을수록 기판에 수직 방향으로 그 결정축이 잘 형성됨을 나타낸다. 보통의 경우 이러한 표준편차 값이 6° 이하이면 SAW 필터로 사용 가능하다고 알려져 있다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 산소가 전혀 없을 경우 형성되는 ZnO 박막에 산소가 결핍되므로 결정성이 좋지 않으나, 산소가 약 30%정도 유입될 경우 (002) 우선배

형성이 우수한 박막이 성장되었음을 알 수 있다. 그러나 그 이상의 산소가 유입될 경우에는 오히려 박막의 결정성이 저하됨을 알 수 있다. 이는 O₂의 유입이 ZnO 박막 성장시 (002) 우선배향의 저해 요인으로 작용하는 것을 의미한다. 산소의 유입이 ZnO 박막의 결정성을 저하시키는 요인은 다음과 같이 생각될 수 있다. Tominaga¹¹⁾의 결과에 따르면 스퍼터링되어 박막의 증착에 기여하는 Zn, Zn-O 등은 약 수 eV의 에너지를 가지고 기판에 도달하는 반면 높은 에너지를 가지는 O는 수백 eV를 가지고 기판에 도달한다는 발표를 하였다. 높은 에너지를 가지는 O 입자들은 상대적인 양은 적으나 매우 큰 에너지를 가지고 기판에 충돌함을 알 수 있다. 또한 이러한 산소 입자들은 중성의 상태보다 음이온 상태로 존재함을 최근에 발표하였다. 이를 바탕으로 생각해 보면 본 실험에서도 산소의 유입에 의해 스퍼터링시 높은 에너지를 가지는 산소 음이온 입자들이 형성되고 이들은 스퍼터링 효율을 증가시키기보다는 오히려 기판에 증착된 박막의 표면에 손상을 주어 (002)의 우선배향성 성장을 저해하는 것이다. 그림에서와 같이 결과적으로 기판 - 타겟의 거리가 4cm, Ar/O₂=77/33에서 rocking curve의 표준편차 값이 2.17인 매우 우수한 ZnO 박막을 얻을 수가 있었으며, 이

조건을 SAW 특성 분석에 사용하였다. Fig. 6은 유리 기판을 이용하여 얻은 결과를 이용하여 Si/SiN_x 기판 위에 증착 시킨 ZnO 박막의 XRD 결과로서 유리 기판에서와 동일한 결과를 보여주고 있으며, SAW 소자의 제조에 적합한 결정상으로 성장되었음을 알 수 있다.

SAW 특성을 분석하기 위하여 glass/SiN_x/Al/ZnO의 적층구조를 만들고, 테스트 IDT 패턴을 이용하여 SAW 소자를 제작하였다. Fig. 7은 SiN_x의 두께를 7000Å, ZnO 박막의 두께를 5μm로 하고 파장(λ)을 24 μm로 한 경우의 주파수 특성이다. 특성 스펙트럼이 밴드의 가운데가 함몰되고 있는데, 이는 측정장치상 및 측정기술의 문제로서 좀 더 정확한 기술이 요구되고 있으나, 전체적인 경향으로부터 데이터를 분석할 수 있었다. h/λ(h:두께)가 0.21 이며 측정 결과로부터 중심주파수가 106.5MHz 이고, SAW 전단 속도가 2556.6 m/s임을 알 수 있다. 한편 본 실험의 결과에 의하면 유전체 박막을 사용하지 않은 ZnO/glass 구조의 경우에 h/λ가 약 0.25일 때 SAW 속도가 약 2500 m/sec이다. 이것으로부터 유전체 박막을 유리 기판과 ZnO 박막 사이에 중간층으로서 사용하는 경우가 이 것이 없는 경우 보다 SAW 속도가 최대 약 2.2%까지 증가했음을 알 수 있다. 이는 M. J. Vellekoop¹²⁾ 등이 실험에 이용한 구조인 SiN_x/ZnO/Al/SiO/Si의 경우와 유사한 결과이다. 이는 ZnO의 SAW 속도가 2700m/s 인 것에 반하여, Si₃N₄의 경우는 5000m/s이기 때문이다. 일반적으로 적층 구조에는 SAW 상승도가 속도가 느린 기판의 Rayleigh 파 속도와 속도가 느린 Rayleigh 파 사이 값을 갖는다. 그리고 기판의 파 전달 속도 보다 느린 적층막으로 구성된 경우에는 이 적층막이 기판에 대해서 loading 효과를 보인다. 이외는 반대로 적층막의 전달 속도가 기판의 그것 보다 빠른 경우에는 파의 속도가 증가하게 되며, 적층된 층은 기판에 대해서 stiffen 효과를 보이게 된다.

이러한 관점에서 실험 결과를 보면 ZnO 박막의 h/λ 값이 작은 경우가 SAW 속도의 증가율이 더 큰 것은 적층구조에서 상대적으로 속도가 느린 ZnO 박막의 전체 속도에 대한 기여도가 낮아졌기 때문이라고 생각된다.

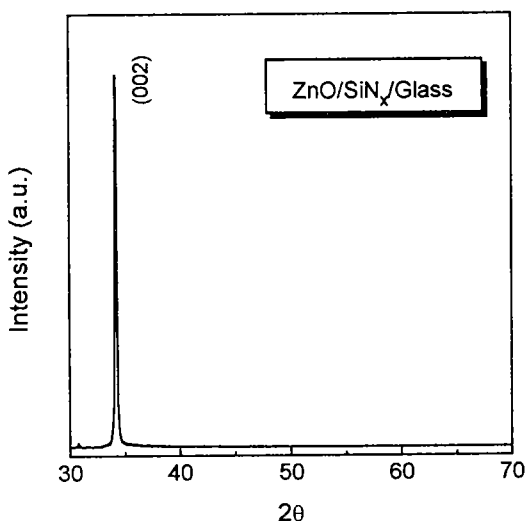


Fig. 6 XRD pattern of ZnO thin film deposited on SiN_x/glass substrate.

4. 결론

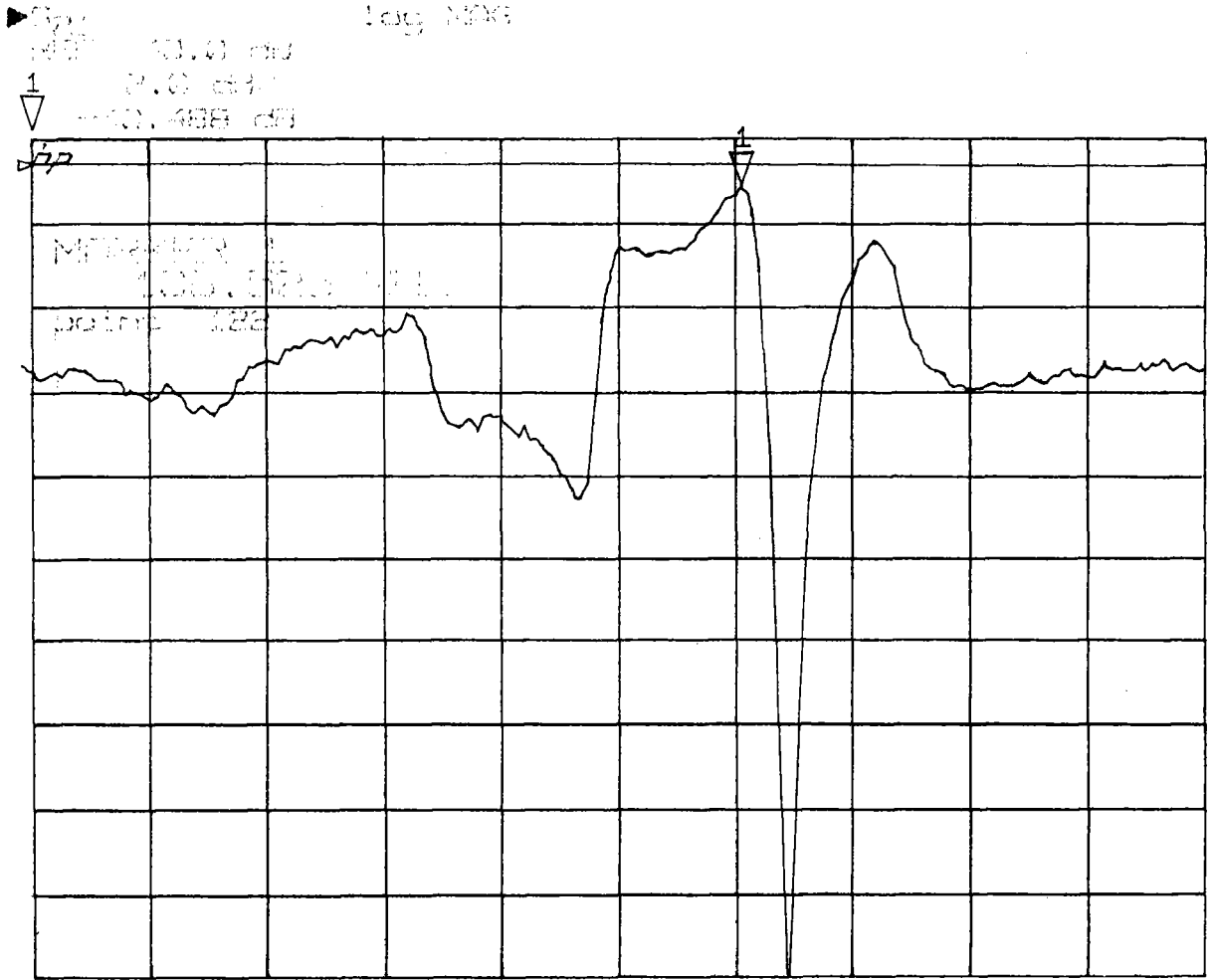
Glass/SiNx/Al/ZnO의 박막 적층 구조의 SAW 특성을 분석하기 위하여 ZnO 박막은 rf magnetron sputter를 이용하여, 산소를 반응성 가스로 Ar과 함께 진공챔버내에 주입시켜 증착하였다. ZnO 박막의 경우 일정량의 산소가 있어야 결정성이 좋은 (002) 배향성 ZnO 박막이 증착되고 있음을 알 수 있었으며, rocking curve에 의한 (002) 배향성을 가진 ZnO 박막의 c-축 수직도를 보면 Ar과 산소의 유량비가 67/33에서 가장

좋은 2.17도를 보여주고 있다.

SiNx의 두께를 7000Å, ZnO 박막의 두께를 5μm로 한 적층 구조의 SAW 특성을 보면 ZnO/glass 구조와 비교시 SAW 속도가 최대 2.2% 까지 증가했음을 알 수 있었다. 이 결과로부터 ZnO 박막을 Si 공정과 연계시 SiNx 박막상에 압전소자로 응용하더라도 SAW 특성상에 큰 문제점이 없음을 확인할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 서울대학교 반도체공동연구소의 교육부



CENTER 0.105000000 GHz
SPAN 0.005000000 GHz

Fig. 7 Frequency response of ZnO/Al/SiNx/glass SAW filters (λ=24μm).

반도체분야 학술연구조성비(과제번호 : ISRC-94-E-5079)에 의해 수행되었습니다.

References

1. M. J. Vellekoop, E. Nieuwkoop, J. C. Haartsen and A. Venema, Ultrason., Symp., Proc., 641-44 (1987)
2. H. Vissser, P. T. M. van Zeijl and L. K. Nanver, Digest of Technical Paper of the IEEE International Conference on Consumer Electronics, Chicago, IL, (1987)
3. M. J. Vellekoop and A. Venema, Ceramic Bulletin, vol. 69, 9, 1503 (1990)
4. W. X. Zou, G. A. Vawter, J. L. Merz and L. A. Coldren, J. Appl. Phys., 46, 8, 3266-72 (1975)
5. S. Ono, K. Wasa, and S. Hayakawa, Wave Electron., 3, 35-49 (1977).
6. W. J. Ghijsen, Ph.D. Thesis. Delft University of Technology, Delft, Netherlands (1987)
7. Y. K. Kim, W. D. Hunt, Y. Liu, and C. Jen, Ultrason. Symp. Proc., 243 (1993)
8. F. S. Hickernell, Proc. Int. Symp. SAW Device for Mobile Comm., 31-38 (1992)
10. J. O. Barends, D. J. Leary, and A. G. Jordan, J. Electrochem. Soc., 7, 1636 (1980)
11. K. Tominaga, S. Yasuhiro, I. Hiroshi, C. Munfei, and Y. Shintani, Jpn. J. Appl. Phys., 32 (10) 4745 (1993)
12. M. J. Vellekoop and C. C. G. Visser, Ultrason. Symp. Proc., 575-578 (1988)