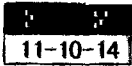


# RF 마그네트론 반응성 스퍼터링으로 제작된 ZnO/Glass 박막 특성



## Characteristics of ZnO/Glass Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering

박용욱\*, 윤석진\*, 최지원\*, 김현재\*, 정형진\*, 박창열\*\*

(Yong-Wook Park, Seok-Jin Yoon, Ji-Won Choi, Hyun-jai Kim, Hyung-Jin Jung, Chang-Yub Park)

### Abstract

ZnO thin films on glass substrate were deposited by on RF magnetron reactive sputter with various argon/oxygen gas ratios and substrate temperatures. Crystallinities, surface morphologies, chemical compositions, and electrical properties of the films were investigated by XRD, AFM, XPS, RBS, and electrometer(keithley 617). All films showed a strong preferred orientation along the c-axis on glass substrate, and the chemical stoichiometry of Zn/O=1/1.01 was obtained at Ar/O<sub>2</sub>=50/50. Surface roughness and resistivity depended on the argon/oxygen gas ratio. The minimum surface roughness of 20Å and maximum resistivity of 10<sup>8</sup> Ω cm were achieved at Ar/O<sub>2</sub>=10/90.

**Key Words(중요용어)** : ZnO thin film(ZnO 박막), Preferred orientation(우선 배향성), Resistivity(비저항), RF magnetron sputter(고주파 마그네트론 스퍼터)

### 1. 서 론

ZnO 박막은 결정구조의 이방성, 비화학량론적 결합 구조, 넓은 band gap, 광학적 투광성, 그리고 큰 압전상수 등의 특성으로 인해 SAW(surface acoustic wave) devices<sup>1)</sup>, micro-actuators<sup>2)</sup>, 가스 센서<sup>3)</sup> 및 투명전극<sup>4-6)</sup>으로 응용되고 있다.

ZnO 박막을 형성하는 방법은 sputtering<sup>7-8)</sup>, CVD(chemical vapor deposition)<sup>9-10)</sup>, ion plating 등이 있으며, 특히 ZnO 타겟을 사용하고 반응성 가스로 아르곤과 산소의 혼합가스를 사용하는 RF 마그네트론 스퍼터링법은 장치가 단순하며, 높은 증착율, 넓은 증착면적과 우수한 방향성(c축 우선 배향)

을 갖는 양질의 막과 투명하고 치밀한 막을 얻을 수 있는 장점이 있다. SAW device, 센서, 및 투명전극과 같은 ZnO 박막의 다양한 응용분야에서는 서로 다른 요구 조건 때문에 ZnO 박막의 증착 변수(가스압, 기판 온도, 가스 혼합비, 기판과 타겟 거리, RF power, 기판의 종류 등)에 따른 박막의 결정성, 표면 형상, 전기적 및 광학적 특성에 미치는 증착변수 고찰은 ZnO 박막을 다양한 응용분야에 사용하기 위해 학계 및 산업계에서 큰 관심을 모으고 있다. 특히 필터등의 SAW device는 주로 TV, VCR등의 저주파대역 필터로 많이 사용되어 왔으나, 최근 정보통신분야의 비약적인 발전에 힘입어 고주파대역의 필터가 많이 요구되고 있다. ZnO 박막을 고주파대역의 SAW device에 응용하기 위해서는 박막의 배향성에 의한 삽입손실, 박막의 불균일성에서 발생하는 SAW 진행속도차에 의한 중심주파수의 변형과 같은 문제점을 해결하기 위해 필요한 아주 우수한 c축 우선 배향성, 균일한 박막, 높은 비저항등의 특성 개선이 요구된다.

\* : KIST 박막연구센터  
(서울시 성북구 하월곡동 39-1, FAX: 02-958-5509  
E-mail : yypark@kistmail.kist.re.kr)  
\*\* : 연세대학교 전기공학과  
1998년 4월 27일 접수, 1998년 8월 5일 심사완료

따라서 본 연구에서는 ZnO 박막을 고주파 대역의 SAW device에 응용하기 위하여 RF 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 ZnO 박막 증착시, 증착 변수가 박막의 결정성, 표면 형상, Zn:O의 조성비, 화학조성 및 전기적 특성 등에 미치는 영향을 조사하였다. 특히, 증착 변수 중 R.T-400°C 범위의 기판 온도와 산소/아르곤=0~90%의 반응성 가스변화를 선택하여 SAW device로 응용되기 위해 ZnO 박막이 가져야 하는 조건인 우수한 c축 우선 배향성, 균일한 표면 형상 및 높은 비저항의 상관 관계를 조사하여 SAW device로 응용 가능한 우수한 특성을 갖는 ZnO 제작 조건을 고찰하였다.

2. 실험

ZnO 박막을 증착하는 RF 마그네트론 스퍼터링 장치의 대략적인 구성도는 Fig. 1과 같다. 증착전 챔버내의 진공은 로터리 및 확산펌프를 이용하여  $5 \times 10^{-6}$  Torr를 유지한 후 MFC를 이용하여 반응성 가스인 Ar/O<sub>2</sub> 혼합가스를 챔버내로 주입하였다.

본 연구에 사용된 기판은 7059 corning glass로 박막 성장의 기저면인 기판 오염은 ZnO 박막 성장에 영향을 미칠 수 있으므로 이물질들을 제거하기 위하여 아세톤/알코올/증류수에 각 30분씩 초음파 세척하고 질소 가스로 송풍 건조한 후 오븐에서 100°C로 30분간 건조하여 기판으로 사용하였다. ZnO 박막은 2 inch ZnO 타겟(99.999%)을 이용하여 실험에서 좋은 결과를 보인 10mTorr, 기판-타겟 간의 거리를 65mm, RF 인가전력은 150W의 조건에서 증착 변수를 기판 온도, Ar/O<sub>2</sub> 혼합가스비 등을 변화시키며 RF 마그네트론 반응성 스퍼터링법으로 ZnO 박막을 증착시켰으며, 증착조건은 Table 1과 같다. 또한, 전기적 특성을 측정하기 위해 Al 전극을 evaporator를 이용하여 1000Å 두께로 ZnO 박막에 증착한 후 사용하였다.

각 증착조건에서 제작된 ZnO 박막의 두께는 Tencor의 Alpha-step 200을 이용하여 측정하였다. 또한, 기판 온도, Ar/O<sub>2</sub> 혼합가스비 등의 증착 변수에 따른 ZnO 박막의 구조적 특성 고찰을 위해 X-ray diffractometer (Philips; PW 1817 model)를 이용  $\theta/2\theta$  및 rocking curve를 측정하여 결정성 및 우선배향성을 조사하였고, 표면 형상 및 roughness 분석은 AFM(P.S.I:BD2-210)을 사용하였다. 화학상태 및 결합상태 분석을 위해 2803-s probe를 이용한 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)분석을 행하였고, 아르곤 이온을 사용하여 ZnO 박막의 depth profiling을 함으로써 시편의 수직 방향의 조성 분석을 하였다. ZnO 박막의 조성비 및 정량분석은 Tilting angle normal, scattering angle 170°, 빔 에너지 3.04MeV의 He<sup>2+</sup>빔을 이용한 산소 resonance방법의 RBS(Rutherford backscattering Spectroscopy) 분석으로, RUMP 시뮬레이션 프로그램을 이용하여 ZnO 박막의 Zn:O의 조성비 및 두께 분석을 하였다. ZnO 박막의 전기적 특성 변화를 분석하기 위해 증착된 ZnO 박막에 Al 전극을 형성한 후 electrometer (KEITHLEY 617)를 사용하여 증착조건에 따른 비저항 변화를 측정하였다.

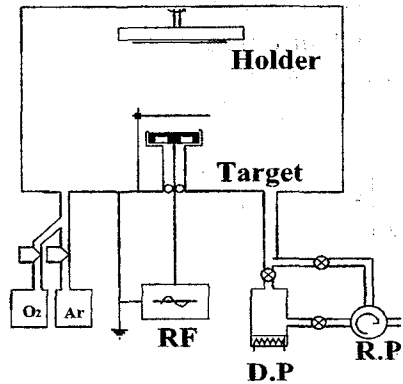


그림 1. R.F 마그네트론 스퍼터 장치도  
Fig. 1. Schematic diagram of R.F magnetron sputter system

표 1. ZnO 박막 증착조건  
Table 1. Sputtering conditions of ZnO thin films

Deposition parameters	conditions
R.F power	150(W)
Substrate temperature	R.T, ~ 400°C
Distance of target-substrate	65(mm)
Ar/O <sub>2</sub> gas ratio	10/0 ~ 10/90
Background pressure	10 <sup>-6</sup> (Torr)
Working pressure	10 <sup>-2</sup> (Torr)

3. 결과 및 고찰

3.1 박막성장, 결정성 및 표면형상

Fig. 2는 기판온도에 따른 ZnO 박막의 성장속도를 나타내고 있다. 10 mTorr 챔버압력, RF 인가 전력 150W, 아르곤과 산소의 혼합비 50/50, 타겟-기

판거리 65mm에서 기판온도를 R. T (room temperature) ~ 400°C까지 변화시켰을 경우 박막의 성장속도는 ~230 Å/min으로 본 실험에서 사용한 온도범위의 기판온도는 가해진 인가 전력하에서 증착된 박막의 성장속도에 큰 영향을 미치지 않았다. 이와 같은 결과는 소수의 연구자들에 의해 보고되고 있으나<sup>11)</sup>, 일반적으로 기판의 온도가 증가하면 Zn과잉 박막의 산화반응이 촉진되어 증착속도가 약간 증가하는 것이 다수의 연구 결과로 본 실험의 결과와는 다른 현상을 보이는데 이와 같은 결과에 대한 원인은 더욱 연구, 분석이 요구된다.

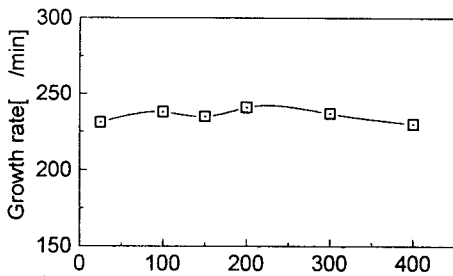


그림 2. R.F power 150W, Ar/O<sub>2</sub> 가스비 50/50에서 기판온도에 따른 ZnO 박막의 증착속도  
Fig. 2. Growth rate of ZnO films as a function of substrate temperature at R.F power of 150 and Ar/O<sub>2</sub> gas ratio of 50/50

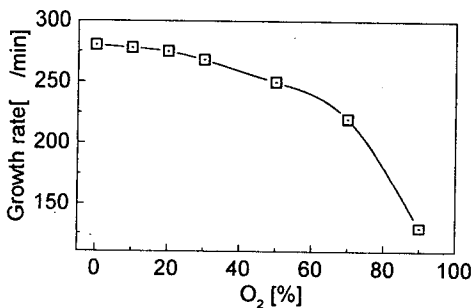


그림 3. R.F power 150W, 기판온도 200°C에서 Ar/O<sub>2</sub> 가스비에 따른 ZnO 박막의 증착속도  
Fig. 3. Growth rate of ZnO films as a function of Ar/O<sub>2</sub> gas ratio at R.F power of 150W and substrate temperature of 200°C

Fig. 3은 아르곤과 산소의 혼합가스비에 따른 박

막의 성장속도를 나타낸 것으로 아르곤과 산소의 혼합비가 100/0에서는 약 8,500 Å, 10/90에서는 3800 Å으로 ZnO 박막이 성장되어 혼합가스중 산소의 함유량이 증가할수록 박막의 성장속도는 감소함을 알 수 있다. 스퍼터링시 산소의 분압비에 따른 박막의 증착속도 차이는 스퍼터링 가스내의 산소이온들이 스퍼터링 입자들의 기판 전달과정에 미치는 영향 때문으로, 아르곤과 산소의 이온화에너지는 각각 15.76eV와 13.61eV로 ZnO 타겟에 충돌하는 입자와 스퍼터링되는 입자 사이의 에너지 전달은 두입자의 에너지가 비슷할 경우 최대가 되므로 산소가 존재하지 않을 경우 스퍼터링율이 가장 크게 되며 이온화된 입자중 산소량이 증가하면 아르곤에 의해 타겟에서 스퍼터링되는 양이 줄어들 것이므로 ZnO의 증착속도는 감소하게 된다. 이러한 현상은 많은 연구자들에 의해서 정성적으로 보고되었으며<sup>12)</sup>, 특히 ZnO 타겟을 이용한 스퍼터링시 산소의 유입이 미미한 경우는 Zn, O가 개별적으로 스퍼터링되는 양이 우세하다가 산소량이 증가하면 Zn, O이외에 Zn-O등의 원자용집체(aggregate)들이 함께 스퍼터링되어 산소의 유입량이 증가할수록 증착속도는 감소하며 이와 같은 요인들이 박막의 성장속도와 결정성에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 10 mTorr 챔버압력, RF 인가 전력 150W, 아르곤과 산소의 혼합비 50/50, 타겟-기판거리 65mm에서 기판온도를 R. T ~ 400°C까지 변화시켰을 경우 제작된 ZnO 박막의 (a)  $\theta/2\theta$  및 (b) rocking curve의 X선 회절 분석을 나타낸 것이다. 증착된 ZnO 박막에 존재하는 결정면을 조사한  $\theta/2\theta$ 의 X선 회절 분석 결과 R. T ~ 400°C까지의 기판온도 조건에 관계없이 (002)면의 우선 배향성을 보여주며 온도가 증가할수록 회절피크의 강도가 증가하다가 200°C에서 가장 강한 (002)면의 회절피크를 보이며 온도가 더 증가할수록 (002)면의 회절피크가 감소하고 400°C에서는 약간의 (101)면의 회절피크도 관찰되지만 모든 기판온도에서 (002)면이 양호하게 성장되었음을 알 수 있다. 이와 같은 결과를 박막내의 결정성 분포정도를 알아 볼 수 있는 rocking curve 분석 결과와 비교하여 박막의 우선 배향성을 살펴보면 기판온도에 따른 rocking curve의 표준 편차는 R. T의 4.2°에서 기판의 온도가 증가함에 따라 감소하다가 200°C에서 2.2°로 가장 좋은 c축 우선 배향성을 보이고 200°C이상의 온도로 증가함에 따라 표준편차가 증가하여 기판온도 400°C에서는 박막의 표준편차 3.2°로 우선 배향성

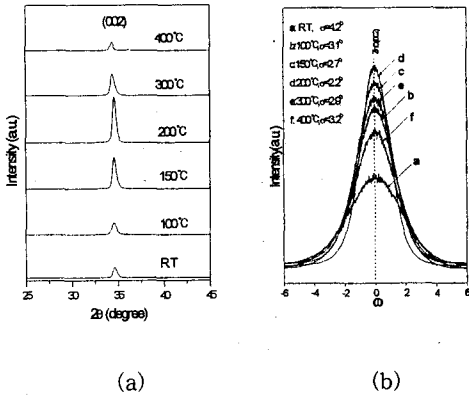


그림 4. R.F power 150W, Ar/O<sub>2</sub> 가스비 50/50 에서 기판온도에 따른 ZnO 박막의 (a) XRD 및 (b) rocking curve patterns  
 Fig. 4. (a)XRD patterns and (b) rocking curve of ZnO films as a function of substrate temperature at R.F power of 150W and Ar/O<sub>2</sub> gas ratio of 50/50

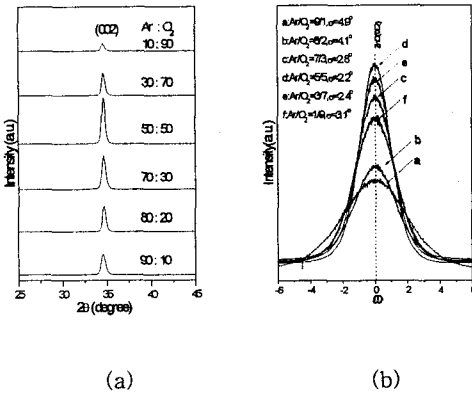


그림 5. R.F power 150W, 기판온도 200°C에서 Ar/O<sub>2</sub> 가스비에 따른 ZnO 박막의 (a) XRD 및 (b) rocking curve patterns  
 Fig. 5. (a)XRD patterns and (b) rocking curve of ZnO films as a function of Ar/O<sub>2</sub> gas ratio at R.F power of 150W and substrate temperature of 200°C

200°C이 감소하는 특성을 보이는데 이것은  $\theta/2\theta$ 의

X선 회절 분석 결과와 같은 경향성을 나타냄을 알 수 있다. 이와 같은 기판온도에 따른 우선 배향성의 변화는 기판온도 200°C까지는 기판온도에 기인한 높은 표면 이동도에 의해 표면 에너지가 가장 낮은 최밀 충질면인 (002) 결정면이 성장하나 기판온도가 200°C이상으로 증가하면 표면 이동도 증가에 인한 결정성 증대보다는 기판온도의 증가에 따른 증착된 입자의 증발과 기판과 ZnO 박막의 서로 다른 열팽창계수(ZnO : 5.85ppm/°C, glass : 9.35ppm/°C)의 차이로 냉각중 표면에 평행한 방향의 압력과 기판에 수직인 방향으로 발생하는 팽창력에 인한 기계적 응력의 영향 때문에 c축 우선배향성이 감소하는 것으로 생각되며 이 결과는 연구자에 따라 다소 차이는 있으나 기존의 연구결과와 잘 일치하고 있다 [3].

Fig. 5는 10 mTorr 챔버압력, RF 인가 전력 150W, 타겟-기판거리 65mm, 및 기판온도를 (002) 우선 배향성이 가장 우수한 200°C로 고정한 후 ZnO 박막을 증착할 경우 산소/아르곤 가스 혼합비에 따른 ZnO 박막의 (a)  $\theta/2\theta$  및 (b)rocking curve의 X선 회절 분석을 나타내고 있다. 산소/아르곤의 가스 혼합비에 따른 박막의 결정성에 대한  $\theta/2\theta$ 의 X선 회절 분석 결과 스퍼터링가스로 산소/아르곤=0~90%를 사용할 경우, 순수한 아르곤가스인 경우부터 산소/아르곤=90%까지 (002) 결정면만이 성장된 ZnO 박막이 제작된 것을 보여주며, 산소 분압비가 50%까지 증가할수록 (002)면의 회절피크가 증가하나, 그이상의 산소 분압비에서는 (002) 결정면의 회절피크는 감소하는 것을 알 수 있다. (002)결정면의 우선 배향성을 조사한  $\theta/2\theta$ 의 X선 회절 분석 결과에서 스퍼터링가스로 순수 아르곤만 사용한 경우 (002) 결정면의 표준편차는 4.9°로 우선 배향성이 좋지 않지만 산소 분압비가 증가할수록 박막의 c축 우선 배향성은 증가하여 (002) 결정면의 표준편차는 2.2°로 가장 우수한 배향성을 보였으나 가스 혼합비에서 산소 분압비가 90%까지 증가하면 표준편차가 4.9°로 우선 배향성의 저하가 발생하였다. 이와 같은 결과는 ZnO 박막 제조에 있어 ZnO 산화물 타겟을 사용할 경우 일정 정도의 산소 유입이 있어야 c축 배향성이 우수하고 표면이 매끄러운 막을 제작할 수 있으나, 스퍼터링가스로 산소 분압비가 50% 이상으로 증가할 경우 Zn, O, ZnO의 스퍼터링율의 차이와 Zn과 O의 표면 결합에너지 차이 및 결정학적 구조의 관점에서 octahedral interstitial

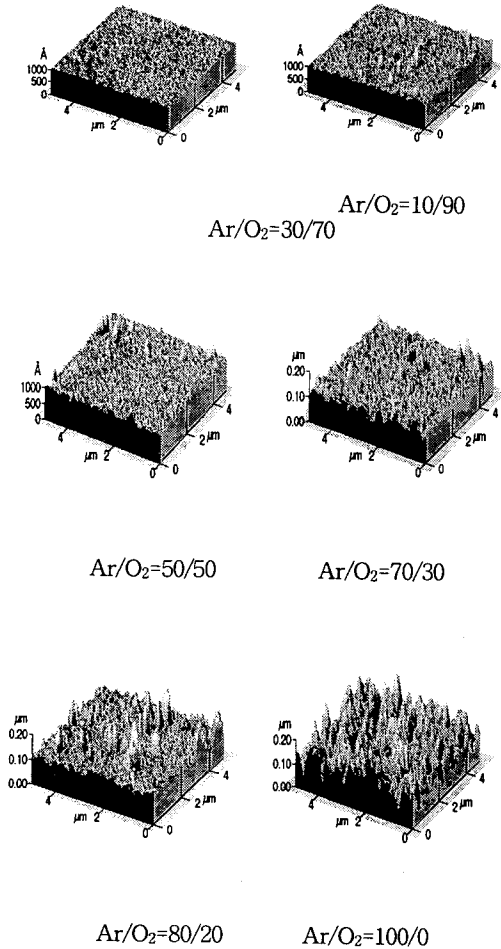


그림 6. R.F power 150W, 기판온도 200°C에서 Ar/O<sub>2</sub> 가스비에 따른 ZnO 박막의 AFM 형상  
 Fig. 6. AFM images of ZnO films as a function of Ar/O<sub>2</sub> gas ratio at R.F power of 150W and substrate temperature of 200°C

site로 Zn 원자가 들어가기 때문에 과도한 산소의 유입에 따른 입자 배향성 등의 변화에 따라 결정성이 저하하는 것으로 생각된다<sup>14)</sup>. 특히 ZnO 박막이 압전재료로 응용시 rocking curve의 표준편차가 6°이내의 값을 가질 경우 양호한 수직도와 큰 압전 결합계수가 나타난다고 보고되어 있는 기존의 연구 결과<sup>15)</sup>와 비교하여 본 실험에서 기판온도 200°C, 산소/아르곤의 가스 혼합비가 50/50에서 증착된 박막

의 표준편차는 2.2°의 값으로 아주 우수한 (002) 우선 배향성을 갖는 ZnO 박막을 제조하였음을 보여주며 고주파대역의 압전재료로 응용이 가능함을 알 수 있다.

또한 본 실험에서는 산소/아르곤=0~90%의 가스 혼합비에서 제작된 ZnO 박막의 결정성 및 표면형상의 관계를 살펴보기 위해 가스 혼합비 변화에 따라 제작된 박막의 표면형상 및 roughness 변화량을 AFM 분석으로 조사하였으며 그 결과는 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6 및 Fig. 7의 결과에서와 같이 스퍼터링가스로 사용된 산소/아르곤의 가스 혼합비에 산소의 양이 50%정도로 증가하면서 증착된 ZnO 박막 표면의 평균 거칠기(average roughness)가 311Å에서 40Å 이하로 급격히 감소하며 평탄한 표면이 제작되는 것을 알 수 있다. 특히, 산소/아르곤의 가스 혼합비에서 산소의 양이 50%이상 유입되면 표면의 거칠기는 큰 변화를 보이지 않으나 약간 개선되어 표면의 거칠기가 40Å에서 ~20Å정도로 감소되나 유입되는 산소의 양이 50%이하의 경우와 같은 급격한 표면형상의 변화는 일어나지 않음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 스퍼터링 가스혼합비 변화에 따른 결정성의 변화 결과와도 잘 일치하는 것으로, 이것은 ZnO 박막의 제

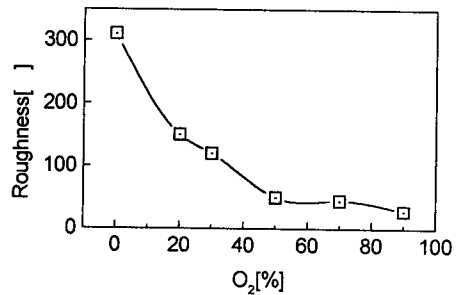


그림 7. R.F power 150W, 기판온도 200°C에서 Ar/O<sub>2</sub> 가스비에 따른 ZnO 박막 표면 거칠기  
 Fig. 7. Roughness of ZnO films as a function of Ar/O<sub>2</sub> gas ratio at R.F power of 150W and substrate temperature of 200°C

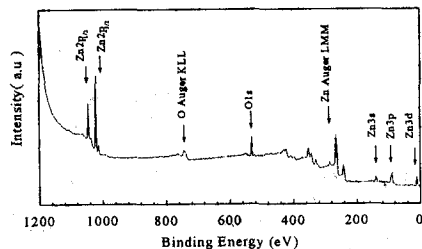
작에 있어 앞에서 언급한 Zn, O, ZnO의 스퍼터링율의 차이와 Zn와 O의 표면결합에너지 차이에 기인하는 것으로 ZnO 박막 증착에 있어서 스퍼터링시 여분의 산소유입이 있어야 결정성과 표면형상이 우수한 박막을 제작 할 수 있는 것으로 생각된다. 따

로서, 결정성과 표면형상에 스퍼터링 가스인 산소/아르곤의 가스 혼합비가 중요한 영향을 미치는 것을 관찰할 수 있었고, SAW device에서 박막의 두께편차에 의해 발생하는 주파수 변형의 문제를 해결하기 위해 요구되는 수십Å~수Å 정도의 균일한 박막의 제조가 산소/아르곤의 가스 혼합비에 의해 정밀히 제어될 수 있음을 보여주었다.

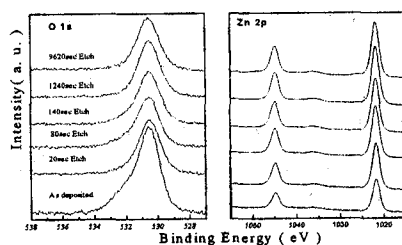
### 3.2 화학상태 및 정량분석

증착된 ZnO 박막의 화학 및 결합상태 분석과 정량분석 등을 위해 RBS와 XPS 분석을 하였다. Fig. 8은 10mTorr 챔버압력, RF 인가 전력 150W, 아르곤과 산소의 혼합비 50/50, 타겟-기판거리 65mm, 그리고 기판온도 200°C에서 증착된 ZnO박막의 (a) 0~1,200eV 영역과 (b) O1s, Zn2p의 XPS 분석결과를 나타내며 정확한 분석을 위하여 모든 결합에너지(binding energy)의 값은 C1s, 284.6 eV로 보정하였다. 0~1,200eV 결합에너지 영역의 XPS 분석 결과에서 오직 Zn과 O의 피크만 존재하여 다른 불순물의 혼입은 발생하지 않음을 알 수 있지만, O1s, Zn2p의 스펙트럼에서 제작된 박막이 공기와의 반응으로 인하여 표면에는 약간의 산소가 흡착된 것을 보여주나 이것은 수 Å에 불과하고 아르곤이온을 이용한 에칭으로 쉽게 제거할 수 있었다. O1s, Zn2p의 결합에너지는 박막 표면과 아르곤으로 에칭을 한 후 측정된 결과 각각 530.6eV 및 1021.7eV로 기존에 알려진 결과와 일치하여 화학적 이동(chemical shift)이 없음을 보여준다<sup>16-17)</sup>. 그러나 산소의 스펙트럼에서 박막의 표면은 내부 스펙트럼과는 달리 531eV 근처에 작은 피크가 존재함을 보이거나 아르곤으로 약 20초 정도 에칭한 후에는 이 피크가 존재하지 않고 내부의 스펙트럼은 동일하게 나타나는데 531eV 근처의 작은 피크는 박막 표면에 흡착된 hydroxide에 의한 것으로 생각된다. 위 결과에서 증착된 ZnO 박막은 표면에 흡착된 약간의 산소 이외에 다른 불순물의 혼입은 발생하지 않은 균일한 ZnO 박막이 제작되었음을 보여준다.

Fig 9와 Fig. 10은 증착된 ZnO박막의 정확한 Zn:O 정량분석을 위하여 행한 RBS 및 Rump 프로그램을 이용한 simulation결과를 나타내었다. Fig. 9의 RBS 결과는 10mTorr 챔버압력, RF 인가 전력 150W, 타겟-기판거리 65mm, 그리고 기판온도 200°C에서 아르곤과 산소의 가스혼합비 변화에 따른 결과로서 산소의 양이 증가할수록 증착속도에 의해 증착된 두께가 작아짐을 보여준다. 또한 RBS에 나



(a)



(b)

그림 8. R.F power 150W, Ar/O<sub>2</sub> 가스비 50/50, 기판온도 200°C에서 제작된 ZnO박막의(a) wide range 및 (b) O1s and Zn2p XPS spectra

Fig. 8. (a) XPS spectra of wide range and (b) O1s and Zn2p of ZnO films deposited at R.F power of 150W, Ar/O<sub>2</sub> gas ratio of 50/50, and 200°C

타난 피크들을 살펴보면 ZnO 박막에서 Zn은 802.2MeV, O는 346.2MeV에 존재하며 기판으로 사용한 glass의 조성물인 Ca, Si, Al, Mg, Na은 각각 681, 556, 552, 513, 495MeV에서 존재함으로써 기판인 glass와 증착된 ZnO 외에는 다른 물질의 피크는 나타나지 않아 RBS 결과도 XPS 결과와 같이 다른 이물질이 존재하지 않는 균일한 ZnO 박막을 증착되었음을 보여준다. RUMP 프로그램을 이용한 가스 혼합비에 따른 Zn:O의 조성비 simulation결과는 가스 혼합비에서 산소의 양이 0~90%로 증가할수록 Zn/O의 비율이 1.05에서 0.95로 증가하였다. 아르곤/산소의 가스혼합비가 50%인 경우 박막의 Zn:O의 조성비가 1:1.01로 거의 화학 양론적인 결과를 보였으며, 산소의 양이 50%이하인 경우는 Zn과잉이, 반대로 산소의 양이 50% 이상에서는 산소함유가 많은 결과를 나타내는데 이는 기존에 n-type으로 알려진 ZnO의 성질에 위배되는 결과로 이는 정확한

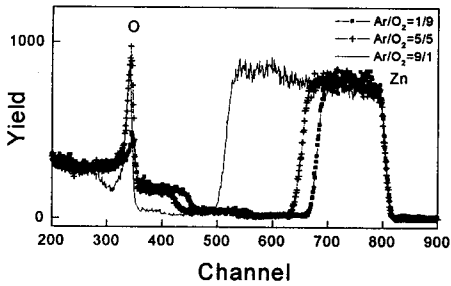


그림 9. R.F power 150W, 기판온도 200°C에서 Ar/O<sub>2</sub> 가스비에 따른 ZnO 박막 RBS spectra

Fig. 9. RBS spectra of ZnO film deposited as a function of Ar/O<sub>2</sub> gas ratio at R.F power of 150W, and 200°C

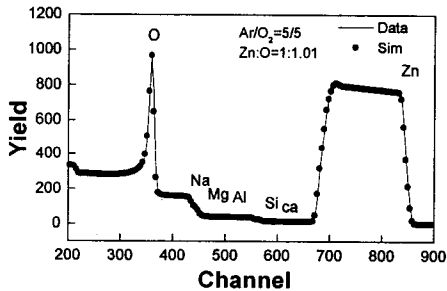


그림 10. R.F power 150W, Ar/O<sub>2</sub> 가스비 50/50, 기판온도 200°C에서 제작된 ZnO박막의 RBS simulation spectra

Fig. 10. RBS simulation spectra of ZnO film deposited at R.F power of 150W, Ar/O<sub>2</sub> gas ratio of 50/50, and 200°C

RBS측정을 위해 산소 resonance방법으로 Zn:O의 조성비를 분석하였지만 산소와 같은 원자번호가 낮은 경원소에서는 5~10%정도의 오차가 발생하는 것으로 알려져 있다. 아르곤/산소의 가스혼합비에서 산소의 양이 50%이상에서 산소과잉의 결과가 나온 것은 이와 같은 분석오차에 의하여 발생한 것으로 생각되며, 증착된 ZnO 박막의 Zn:O의 정확한 조성비를 조사를 위해 좀더 심도 깊은 연구, 분석이 요구된다. 그러나 산소의 양이 증가할수록 Zn:O의

조성비는 화학 양론적 상태로 접근하는 것으로 사려되며 이것을 앞에서 설명한 박막의 결정성과 함께 고찰하면 박막내의 화학조성으로부터 플라즈마내의 Ar<sup>+</sup>이온과 O<sup>-</sup>이온의 타겟 충돌에 따른 스퍼터링과정에서 스퍼터링 효율뿐만 아니라 Ar<sup>+</sup>과 O<sup>-</sup>이온은 Zn과 O에 대해서 선택적인 스퍼터링효과를 나타나는 것임을 알 수 있다. 이러한 가스 혼합비에 따른 스퍼터링과정은 박막의 조성에 영향을 미칠뿐만 아니라 박막의 결정성 및 미세구조에도 영향을 주는 것으로 생각된다.

### 3.3 전기적 특성

Fig. 11은 가스압 10 mtorr, RF 입력 전력 150 W, 아르곤과 산소의 혼합비 50/50, 타겟-기판 거리 65 mm 에서 기판 온도를 R. T, 100, 150, 200, 300, 400°C로 변화시켜 증착한 박막의 비저항 변화를 나타내고 있다. 기판온도가 R. T에서 400°C로 증가함에 따라 비저항 값이  $6.0 \times 10^7 \Omega \text{ Cm}$ 에서  $9 \times 10^6 \Omega \text{ Cm}$ 로 감소하는 특성을 보여준다. 이와 같은 기판온도 증가에 따라 비저항이 감소하는 것은 기판온도가 증가함에 따라 결합에너지(Zn원자 : 10.8eV, O원자 : 4.8eV)가 낮은 산소원자가 증착된 ZnO 박막내에서 높은 에너지를 갖는 입자들의 충돌이 있을 경우 우선적으로 재스퍼터링되어 박막을 Zn과잉 상태로 촉진시켜 interstitial zinc ion, 산소 결합 등과 같은 defect수의 증가로 인한 carrier concentration의 증가가 비저항을 감소시킨 것으로 생각된다<sup>18)</sup>. 또한 Fig. 12는 가스압 10 mtorr, RF 입력 전력 150 W, 타겟-기판 거리 65 mm, 기판 온도 200°C, 아르곤과 산소의 혼합비에 따른 비저항 변화를 보이고 있다. 산소의 양이 0%에서 90%로 증가함에 따라 비저항은  $3.05 \Omega \text{ cm}$ 에서  $1.83 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ 으로 증가하여 산소의 양이 최대인 90%의 가스분위기에서  $1.83 \times 10^8 \Omega \text{ cm}$ 로 최대의 비저항값을 가졌다. 이러한 산소의 증가에 의한 비저항의 증가는 기존의 연구결과와 일치하는 특성으로 산소의 양이 증가하면서 표면이나 grain boundary에서 강한 산소의 chemisorption이 발생하고 또한 증착된 박막의 Zn:O의 조성비가 화학양론에 가까워 carrier concentration의 급격한 감소로 비저항이 증가하는 것으로 생각된다<sup>20-21)</sup>. 비저항은 산소의 양이 약 30%정도까지 증가함에 따라 비저항이 급격히 증가하나 그이상의 산소양에서는 비저항 값이 증가하지는 않지만 증가폭이 미미하고 포화되는 특성을 보인다. 이 비저항의 특성을 가스혼합비에 따른 표면형

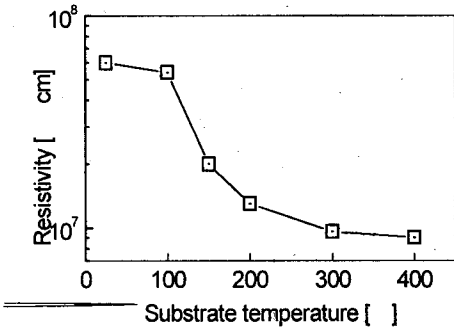


그림 11. R.F power 150W, Ar/O<sub>2</sub> 가스비 50/50에서 기판온도에 따른 ZnO 박막의 비저항 변화

Fig. 11. The change of resistivity of ZnO films as a function of substrate temperature at R.F power of 150W and Ar/O<sub>2</sub> gas ratio of 50/50

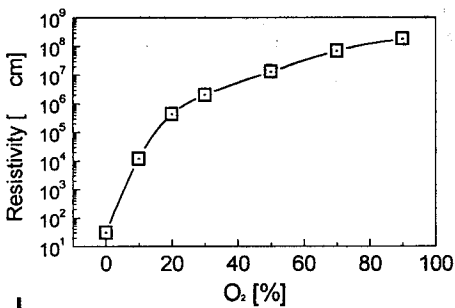


그림 12. R.F power 150W, 기판온도 200°C에서 Ar/O<sub>2</sub> 가스비에 따른 ZnO 박막의 비저항 변화

Fig. 12. The change of resistivity of ZnO films as a function of Ar/O<sub>2</sub> gas ratio at R.F power of 150W and substrate temperature of 200°C

상의 특성과 비교하면 산소의 양이 50%이상에서 표면의 거칠기가 급격히 감소되어 평탄한 표면을 얻을 수 있는 것과 상관관계가 있는 것으로 생각되며 산소의 유입은 비저항의 증가와 평탄한 표면을

얻는데 중요한 요인임을 알 수 있다. 또한 산소 50% 이상에서 제조한 ZnO 박막의 비저항은 10<sup>7</sup> Ωcm 이상으로 압전소자에 이용할 수 있을 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 증착변수로 기판 온도 및 스퍼터링 가스비를 변화시키면서 유리 기판위에 제작한 ZnO 박막의 결정성, 표면 형상, 화학조성 및 전기적 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 실험에서 제작된 ZnO 박막은 모든 제작조건에서 기판에 수직인 c축 우선 배향성을 보였다. 특히 기판 온도가 200 °C, 스퍼터링가스인 아르곤/산소의 가스 혼합비가 50/50에서 증착된 ZnO박막은 최고의 c축 우선 배향성을 보여 Rocking curve로 확인한 (002) 결정면의 표준편차는 2.2°로서 아주 우수한 c축 우선 배향성을 갖는 ZnO 박막을 얻을 수 있었다.

2. 아르곤/산소의 가스 혼합비에 따른 표면 형상 및 거칠기는 산소의 양이 증가함에 따라 개선되었다. 증착된 박막의 표면 거칠기는 아르곤/산소 혼합비에서 산소가 유입되면서 급격히 개선되어 가스혼합비 50/50에서 약 40Å의 표면 거칠기를 갖는 매우 균일한 표면형상을 얻을 수 있었고 산소양이 50%이상으로 증가할수록 표면 거칠기가 개선되어 아르곤/산소 혼합비 10/90에서 표면의 거칠기가 약 20Å로 가장 매끈한 표면을 얻을 수 있었지만 아르곤/산소 혼합비에서 산소의 양이 50%이상에서의 표면 거칠기의 변화는 크게 발생하지 않았다.

3. 10mTorr 챔버압력, RF 인가 전력 150W, 그리고 기판온도 200°C에서 증착된 ZnO박막의 화학상태는 표면에 약간의 산소흡착은 존재하지만 내부에는 균일한 ZnO 박막이 제작되었고, 특히 아르곤/산소의 가스 혼합비에서 산소의 양이 증가하면서 Zn:O의 조성비에서 Zn의 양이 감소하여 50/50이상의 가스 혼합비에서 거의 화학양론(1:1.01)에 가까운 특성을 보였다.

4. 기판 온도 변화에 따른 비저항은 온도가 증가할수록 감소하는 현상을 보였고, 또한 아르곤/산소의 가스 혼합비에서 산소의 양이 증가하면서 비저항은 급격한 증가를 보여 아르곤/산소의 가스 혼합비가 10/90에서 비저항 값은 1.83 × 10<sup>8</sup> Ωcm로 최대 값을 보였으며, 비저항과 표면형상은 유입되는 산소에 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.



이상의 결과로부터 본 연구에서 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 제조한 ZnO박막은 고주파용 SAW device의 압전재료로 사용 가능 할 것으로 사료된다.

#### 참 고 문 헌

1. F. R. Boom, D. J. Yntema, F. C. M. Van De Pol, M. Elwenspoek, J. H. J. Fluitman and Th. J. A. Popma, Sensors and Actuators., A21-A23, 223(1990).
2. H. Sato, T. Maguro, K. Yamanouchi and K. Shibayama. Proc. IEEE., 66, 102(1978).
3. S. Pizzini, N. Butta, D. Narducci and M. Palladino, J. Electrochem. Soc., 136(7), 1945(1989) .
4. Yasuhiro Igasaki and Hiromi Saito, J. Appl. Phys., 69(4), 2190(1991).
5. H. Nanto, T. Minami, S. Shooii and S. Takata, J. Appl. Phys., 55, 1029(1984)
6. R. wang, L. L. H. King and Arthur W. Sleight, J. mater. Res., 11. 1659(1996)
7. Syuichi Takada, J. Appl. Phys., 73, 4739(1993).
8. J. Aranovich, A. Armano and R. Bube, J. Vac. Sci. Tech., 16, 994(1979).
9. Sorab K. Ghandhi, Robert J. Field and James R. Shealy, Appl. Phys. Lett., 37(5), 449(1980).
10. M. J. Brett and R. R. Parsons, J. Mat. Sci., 22, 3611(1987).
11. 김병진, 조남희. 한국요업학회지., 34(12), 1227 (1997)
12. J. O. Baren, D. J. Leary and A. G. Jordan, J. Electrochem. soc., 7, 1636(1980)
13. S. Maniv and A. Zangvil, J. Appl. Phys., 49 (5), 2782(1978)
14. J. D. Larson, D. K. Winslow and L. T. Zitelli, IEEE Trans. Sonics and Ultrason., 18, 364 (1972)
15. M. Minakata, N. Chabachi and Y. Kikuchi, 電子通信學會技術會報, us 73, 25(1974)
16. S. Hashimoto, K. Hirokawa, Y. Fukuda, K. Suzuki, N. Usaki and M. Koda, Surf. Inter face. Anal., 18, 799(1992)
17. R. Kelly, Mat. Scie. Eng., A115, 11(1989)
18. J. Vuillod, J. Vac. Sci. Tech., 9, 87(1971)
19. R. E. I. Schropp and A. Madan, J. Appl. Phys., 66, 2027(1989)
20. Fabio. Quarante, Antonio. Valentini, Federica. Rizzi and Giuseppe. Gasamassima, J. Appl. Phys., 74, 244(1993)
21. N. Croitoru, A. Seidmann and K. Yassin, Thin solid Films., 150, 291(1987)