

## ZnO 박막과 금속전극과의 계면특성조사

박성순 · 임원택 · 이창호

한양대학교 자연과학대학 물리학과  
(1998년 2월 20일 접수)

### The Characterization of Interfaces between ZnO Thin Films and Metal Electrodes

Sung-Soon Park, Won-Taeg Lim, Chang-Hyo Lee

Department of Physics, Hanyang University  
(Received February 20, 1998)

**요 지** - 본 연구는 rf reactive magnetron sputtering 방법으로 증착한 ZnO 박막을 압전진동자로 제작하였을 때 발생하는 금속전극과의 계면특성에 대해 조사하였다. 이때 ZnO 박막은 금속 아연 target을 산소분위기에서 sputtering 하여 얻었다. 미리 얻은 최적성장조건으로 Cr/ZnO/Cr의 구조를 갖는 압전 진동자를 제작한 후, 금속 전극과 ZnO 박막과의 계면특성을 분석하였다. 제작된 압전진동자는 I-V 측정, AES depth profile, SEM, C-V 측정등을 이용하여 분석하였고, 이러한 분석 결과 금속전극과 ZnO 박막 사이에 SiO<sub>2</sub> 확산방지막을 쌓은 Cr/SiO<sub>2</sub>/ZnO/Cr의 구조로 ZnO 압전진동자를 제작했을 때 좋은 특성을 보임을 알 수 있었다. 그리고, 이러한 사실은 제작된 진동자를 구동시키고 이에 대한 인가진동수에 따른 진동변위를 측정해보므로써 확인할 수 있었다.

**Abstract** - We have investigated about interface characteristics between ZnO thin films and metal electrodes when ZnO and metal electrodes were fabricated as piezoelectric vibrators. At this, ZnO thin films were deposited by rf reactive magnetron sputtering method. After fabricating piezoelectric vibrator of Cr/ZnO/Cr structure with optimum condition, we analyse interface characteristics between ZnO thin films and metal electrodes by I-V measurement, AES depth profile, SEM and C-V measurement. From these measurements we found that ZnO piezoelectric vibrators showed good property when they fabricated as Cr/SiO<sub>2</sub>/ZnO/Cr structure. And we could confirm these things by driving, and measuring vibration displacement of piezoelectric vibrator with SiO<sub>2</sub> diffusion barrier.

## 1. 서 론

각종 전자기기들의 크기가 소형화되어 감에 따라 이들을 구성하는 여러 부품이나 소자들도 더불어 이러한 추세를 따라가야만 하는 처지에 놓이게 되었다. 이와 같은 소자의 경박단소화 경향에 따라 박막형태의 소자가 필요하게 된 것이다.

ZnO 박막은 hexagonal wuruzite 구조를 갖는 n형 압전 II-VI족 반도체로, 높은 압전성과 큰 전기역학적 결합계수 때문에 진동자, 초음파 변환기, 산소 감지 센서, surface-acoustic-wave (SAW)등과 같은 실제적인 소자에 이용될 것으로 기대되고 있다[1]. ZnO는 아연원자들이 거

의 hexagonal close packing의 위치에 있고 이 때, 모든 아연원자들은 4개의 산소원자들로 이루어져 있는 사면체군내에 위치하고 있는 구조를 갖고있다. ZnO 박막의 grain 크기는 50~300 Å의 범위내에 있고, 격자상수는  $a = 3.2426 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.1948 \text{ \AA}$ 를 갖는다. 또한 전기적 성질 면에서 비저항은  $10^{-1} \Omega\text{cm}$ 에서  $10^4 \Omega\text{cm}$  범위의 값을 가지며, 띠틈격은 3.1 eV에서 3.6 eV 사이의 값을 갖는다. 그리고, 유전상수는 8.5를 갖고 굴절율은 1.85를 갖는다. ZnO내에서의 주계준위들은 0.02~0.05 eV의 범위 내에 존재하는데 이와같은 수소와 유사한 주계준위는 산소공핍과 잉여아연에 의해서 발생한다[2]. ZnO 박막은 기판과 수직인 (002)면으로 성장했을 때 좋은 압전성을

갖고 비저항이 낮을수록 고진동수의, 비저항이 높을수록 저진동수의 중심진동수를 갖는다. ZnO 압전진동자를 제작하기 위해서는 우선 상부전극/ZnO/하부전극의 구조를 이루어야 하는데 이 때 ZnO가 주상구조로 성장할 때 생겨난 입계를 통한 확산과 산소공핍에 의한 확산등의 이유때문에 금속전극이 ZnO 박막 내로 확산된다. 이러한 현상은 결국 ZnO 압전 진동자의 성능을 저하시키는 결정적인 역할을 하고 결국에는 압전진동자 자체의 기본요건이 되는 절연성을 파괴해 버리게 된다. 따라서 이러한 현상들을 I-V 측정, SEM, AES, C-V 측정등을 이용하여 조사하였고, 이러한 문제점의 해결방안에 대해 검토하였다.

## 2. 실험 및 측정

### 2.1 시편제작 및 측정

#### 2.1.1 시편제작

본 실험에서는 2가지 시편을 제작하였는데, 하나는 Cr/Si 바닥전극 위에 ZnO 박막을 증착한 뒤 바로 Cr 상부 전극을 입힌 시편이고, 다른 하나는 바닥전극위에 SiO<sub>2</sub>막을 한층 더 입힌 다음 상부전극을 입힌 시편이다. 박막의 제작조건은 Table 1에 있으며, 개략적인 시편의 구조는 Fig. 2에 나타나있다.

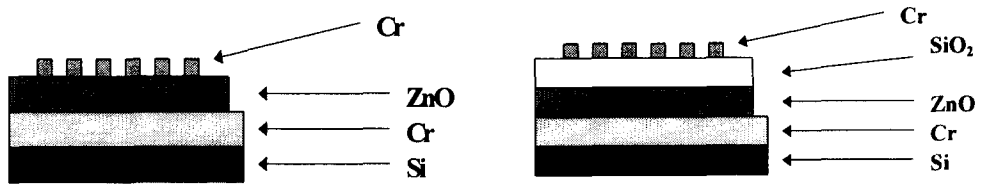
#### 2.1.2 측정기기 및 측정조건

측정기기로는 박막의 성장된 구조를 살펴보기 위해서

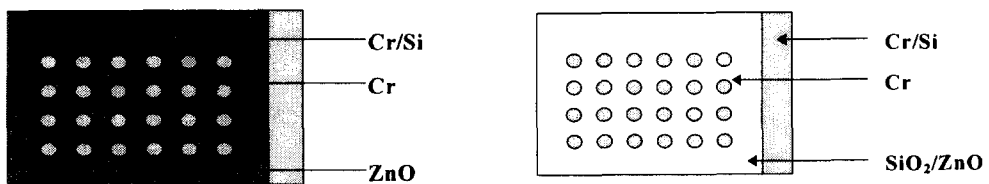
Table 1. 압전진동자의 제작조건

박막종류 증착조건	ZnO	Cr (상·하부)	SiO <sub>2</sub>
Target	Zn metal	Cr metal	SiO <sub>2</sub> ceramic
입력 rf	80W	60W	80W
증착온도	300도	상온	300도
Gas ratio (Ar:O <sub>2</sub> )	10:3	5:0	10:7
ZnO 박막의 비저항	5 × 10 <sup>6</sup> Ωcm		

SEM을 사용하였고, 박막 계면간의 확산 정도를 알아보기 위해 AES를 사용하였다. 두께 측정을 위해 표면측정기를 사용하였으며, 절연성 측정을 위한 I-V 곡선은 HP4145B를 이용해서 측정했고, C-V 측정은 HP사의 multi-frequency LCR meter를 사용하였다. SEM의 측정 조건은 전자가속전압을 20 kV로 해주었고 30,000배 확대 비율로 촬영하였다. AES의 측정조건은 깊이방향으로 시편을 깎아내려가는데에 가속전압 3 kV의 Ar<sup>+</sup> 이온을 이용하였으며 스퍼터링 속도는 SiO<sub>2</sub>를 기준으로 했을 때 120 Å/min으로 하였다. I-V 측정조건은 인가전압 V를 0~20 V와 0~50 V로 고정해 주었고, 이 때 흐르는 전류에 대한 측정한계값은 20 mA로 해 주었다. C-V 측정은 0.1 V에서 해 주었으며 측정진동수는 10 kHz~10 MHz까지 변화시켜 주었다.



(a) 단면도



(b) 평면도

Fig. 1. ZnO 압전진동자 구조의 개략도.

### 3. 결과 및 논의

#### 3.1 ZnO 박막의 절연성 조사

##### 3.1.1 I-V 특성 및 SEM 사진

압전진동자로 제작되었을 때 ZnO 박막은 적은 값의 외부전압에 대해서도 높은 내부 전장을 발생시켜야 하기 때문에 높은 절연성을 가져야만 한다. Fig. 1은 ZnO 압전진동자 구조의 개략도를 나타낸 그림이다. 기판으로는 Si 웨이퍼를 사용하였으며 바닥전극과 상부전극으로는 Cr을 사용하였고, 그림에서와 같이 상부전극은 shadow mask를 사용하여 증착하였다. Fig. 2는 Cr/ZnO/Cr의 구조로 제작한 압전진동자에 대한 I-V 곡선이다. 이 때의 상부전극의 크기는 직경 10 mm, 5 mm, 1 mm의 원형으로 각각 제작되었으며, 이들 모두 동일한 모양의 I-V 곡선을 보였다. 압전진동자로 제작되었을 때 ZnO는 높은 저항값을 가져야만 하는데, Fig. 2의 그래프가 ohmic한 특성을 보여주고 있다는 사실을 통해 상부전극의 크기에 무관하게 ZnO 박막의 절연성이 좋지 않음을 알 수 있다[3, 4]. 이와같은 현상은 상부전극으로 사용된 Cr 전극이 주상구조로 성장한 ZnO의 입계를 통해서 ZnO 박막내로 확산되어 들어갔기 때문이라고 생각된다. 이러한 현상들은 Fig. 3의 SEM 사진을 이용한 ZnO 박막의 성장형태를 통해서 설명될 수 있다. 또한, ZnO 박막내에 존재하는 선천적 결함인 산소공핍도 이러한 확산에 기여한다.

Fig. 4는 Cr/SiO<sub>2</sub>/ZnO/Cr의 구조로 제작한 압전진동자에 대한 I-V 곡선이다. 측정조건은 SiO<sub>2</sub> 박막이 높은 breakdown voltage를 가지므로 Fig. 2와는 달리 인가전압의 범위만 50V까지로 높여주었다. 이 경우 즉, Cr/

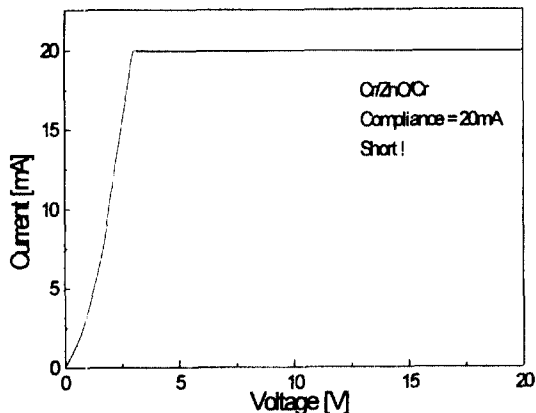


Fig. 2. Cr/ZnO/Cr 구조의 I-V 곡선.

SiO<sub>2</sub>/ZnO/Cr의 구조로 제작한 압전진동자에서는 nA 단위의 낮은 누설전류와 높은 유전세기를 나타내고 있으며, 절연과괴를 일으키는 전압인 breakdown voltage는 41.5V로 나타나므로써 Cr/ZnO/Cr의 구조로 제작한 압

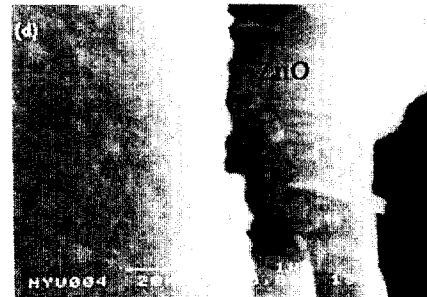
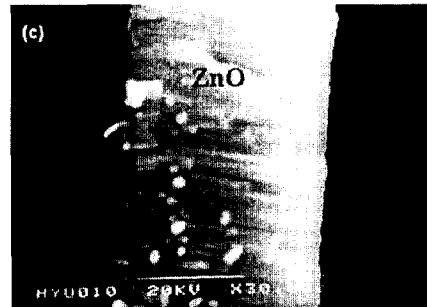
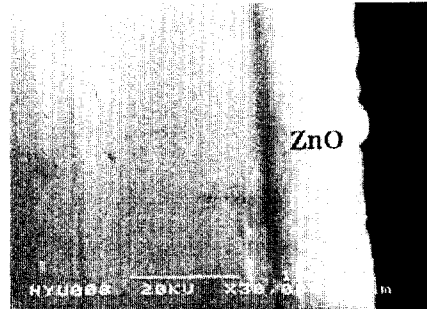
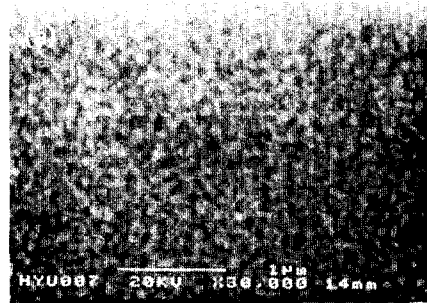


Fig. 3. SEM 사진.

(a) ZnO [표면], (b) ZnO/Si [단면], (c) Cr/ZnO/Cr/Si [단면], (d) Cr/SiO<sub>2</sub>/ZnO/Cr/Si [단면]

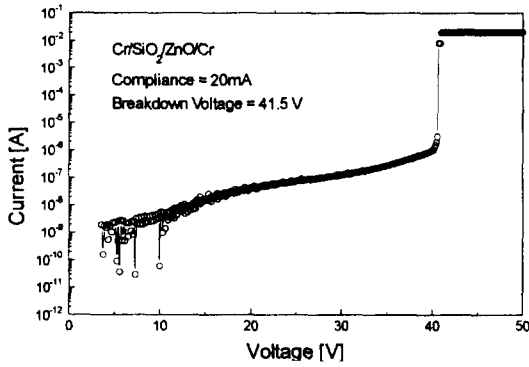


Fig. 4. Cr/SiO<sub>2</sub>/ZnO/Cr 구조의 I-V 곡선.

전진동자가 대부분 단락을 일으키고 상부전극의 직경이 1 mm인 경우에서 단 1개만이 9V의 breakdown voltage를 보인 것에 비해 상당히 큰 값을 갖는다는 사실을 보여주고 있다. 이러한 결과들을 토대로 ZnO 박막을 압전진동자로 사용할 경우 상부전극과 ZnO 박막 사이에 SiO<sub>2</sub> 확산방지막을 쌓는 것이 소자의 구동 및 안정성을 향상 시킬 수 있다는 사실을 알 수 있었다. 이러한 결과는 확산방지막으로 사용된 SiO<sub>2</sub> 박막이 상부전극으로 사용된 Cr 전극이 ZnO 박막내로 유입되는 것을 막아주었기 때문이라고 결론지을 수 있었고, 이것을 확인해 보기 위해서 Cr/SiO<sub>2</sub>/ZnO 구조로 제작한 시편에 대해 AES depth profiling을 해 보았다. Fig. 5는 Fig. 2와 같은 조건에서 측정된 결과중 상부전극을 1 mm로 했을 때 유일하게 breakdown 현상이 관찰된 Cr/ZnO/Cr의 구조인 경우의 I-V 곡선이다. 즉 이 부분에서만 Cr이 ZnO 내로 유입되지 않은 곳이다. 따라서, 상부전극을 더 작게하면 더 많은 breakdown 현상을 관측할 수 있을 것으로 예상된다.

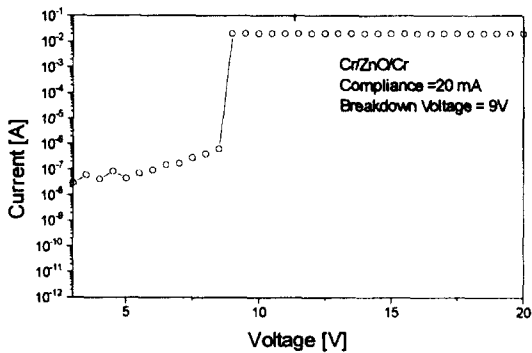


Fig. 5. Cr/ZnO/Cr 구조의 I-V 곡선 (Breakdown이 일어난 경우).

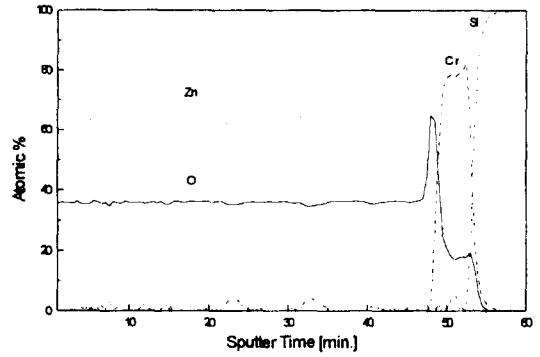


Fig. 6. ZnO/Cr/Si 구조의 AES 스펙트럼.

### 3.1.2 AES depth profiling

Fig. 6은 ZnO 박막을 압전진동자의 구조로 제작하였을 때 발생하는 금속전극의 ZnO 박막내로의 유입상황을 알아보기 위해 측정된 AES 스펙트럼이다. AES 측정을 위해 제작한 시편은 ZnO/Cr/Si의 구조로 제작하였고 각각의 두께는 ZnO가 5000 Å, Cr이 500 Å이고 모든 경우에 대해 각각을 동일한 두께로 유지했다. 이 스펙트럼은 바닥전극으로 사용한 Cr이 ZnO 박막내로 거의 유입되고 있지 않음을 보여주고 있는데 이것은 ZnO가 이미 고체상태의 박막을 완전히 이루고 있는 Cr 박막위에 증착되었기 때문이라고 생각된다[4].

Fig. 7은 상부전극으로 사용된 Cr이 ZnO 박막내로 유입되는지의 여부를 알아보기 위해 Cr/ZnO/Si의 구조로 제작한 시편에 대한 AES 스펙트럼이다. 그림에서 볼 수 있듯이 Fig. 6과는 달리 상부전극으로 증착된 Cr이 ZnO 박막내로 유입되고 있음이 나타났다. 그리고 ZnO 박막과 접해있는 부분에서와 시편의 표면에서는

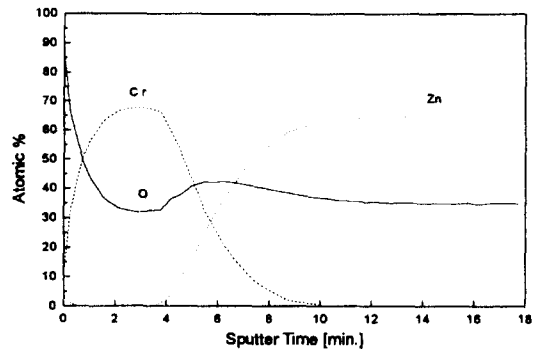


Fig. 7. Cr/ZnO/Si 구조의 AES 스펙트럼.

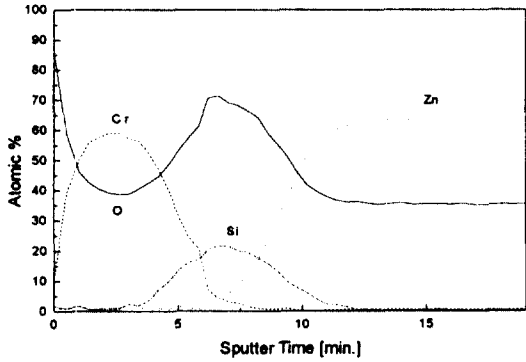


Fig. 8. Cr/SiO<sub>2</sub>/ZnO/Si 구조의 AES 스펙트럼.

Cr이 산소와 반응하여 산화물의 형태로 존재하고 있음을 보여주고 있다. 이러한 결과를 통해 금속전극의 ZnO 박막내로의 유입은 하부전극에 의한 것이 아닌 오로지 상부전극에 의한 것이라고 설명할 수 있다. 이와같은 Cr전극의 ZnO 박막내로의 확산은 Fick의 확산법칙에 의해 설명될 수 있다. 즉, 확산물질은 확산물질의 밀도가 높은 쪽에서 낮은 쪽으로 확산되어가고 이렇게 확산되어 나가는 거리는 시간이 지남에 따라 증가한다. 그리고, Harrison의 설명에 의하면 박막내에서의 확산은 낮은 온도에서도 일어나며 격자를 통해서라기 보다는 주로 입계를 통해서 일어난다는 것을 알 수 있다[5].

Fig. 8은 상부전극으로 사용된 Cr이 ZnO 박막내로 유입되는 것을 SiO<sub>2</sub> 확산방지막이 차단시켜줄 수 있는가를 알아보기 위해 Cr/SiO<sub>2</sub>/ZnO/Si의 구조로 제작한 시편에 대한 AES 스펙트럼이다. 앞서의 Fig. 7과는 달리 상부전극으로 증착된 Cr이 ZnO 박막내로 유입되어 들어

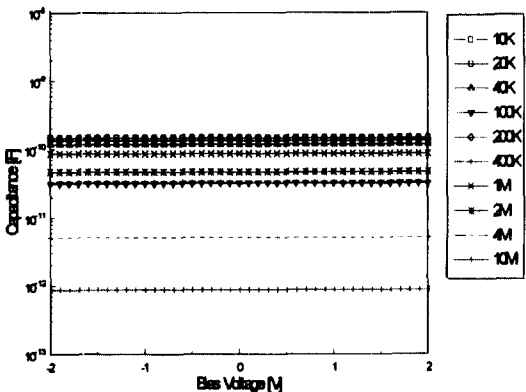


Fig. 9. Cr/ZnO/Cr 구조에서의 인가전압에 따른 측정진동수별 전기용량의 변화.

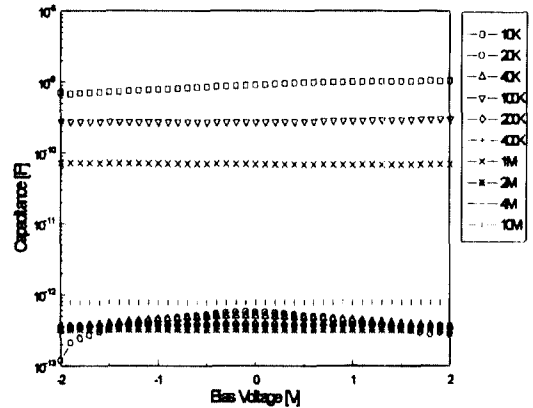


Fig. 10. Cr/SiO<sub>2</sub>/ZnO/Cr 구조에서의 인가전압에 따른 측정진동수별 전기용량이 변화.

오는 양이 급격히 감소하였음을 볼 수 있다. 이것은 확산방지막으로 사용된 SiO<sub>2</sub> 박막이 상부전극으로 사용된 Cr의 확산현상을 효율적으로 막아주고 있다는 것을 보여준다. 그리고 앞서서와 마찬가지로 SiO<sub>2</sub> 박막과 접해 있는 부분에서와 시편의 표면에서는 Cr이 산소와 반응하여 산화물의 형태로 존재함을 보여주고 있다. 이로써 SiO<sub>2</sub>박막이 ZnO 박막내로의 Cr 유입을 막아준다는 사실을 알 수 있다.

3.2 계면특성

Fig. 9는 Cr/ZnO/Cr 구조로 제작된 압전진동자의 인가전압에 따른 측정진동수별 전기용량의 변화를 나타낸 그래프이다. 인가전압을 -2V에서 2V까지로 변화시켜 주면서 전기용량을 측정하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 인가전압의 변화와 상관없이 Cr/ZnO/Cr 구조로 제작된 압전진동자의 전기용량은 일정한 값을 갖는다. 이를 통해 Cr 금속전극이 ZnO 박막과 ohmic 접촉을 이루고 있다는 사실을 알 수 있다[7]. Fig. 10은 Cr/SiO<sub>2</sub>/ZnO/Cr 구조로 제작된 압전진동자에 대한 측정진동수별 전기용량의 변화를 나타낸 그래프이다. 이 경우에서도 Fig. 9에서와 마찬가지로 인가전압에 관계없이 일정한 전기용량을 가짐을 볼 수 있다. 따라서, 이 경우에도 Cr 금속전극이 ZnO 박막과 ohmic 접촉을 이루고 있다는 사실을 알 수 있다.

3.3 Cr/SiO<sub>2</sub>/ZnO/Cr 구조로 제작된 압전진동자의 구동

Fig. 11은 Cr/SiO<sub>2</sub>/ZnO/Cr 구조로 제작된 ZnO 압전진

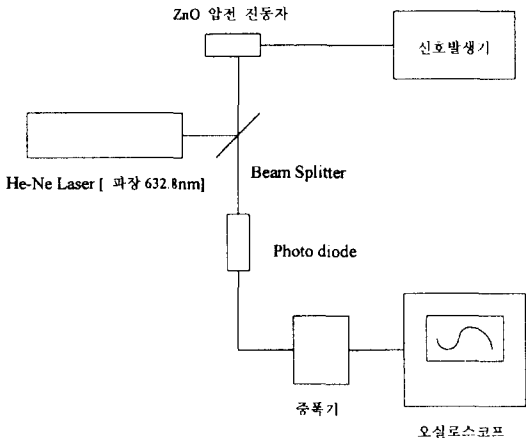


Fig. 11. ZnO 압전 진동자의 진동변위측정을 위한 장치 개략도.

동자의 인가진동수에 따른 진동변위를 측정하기 위한 장치들의 개략도이다. ZnO 압전진동자는 신호발생기를 통해 구동시켰고 이때의 진동변위를 측정하기 위해 He-Ne Laser[파장-632.8 nm]와 Photo diode, 증폭기 그리고 오실로스코프를 사용하였다[8]. 이러한 측정장치를 통해 측정된 변위값들은 Fig. 12의 그래프로 나타났다. 첫 번째로 진동변위가 측정된 진동수는 5500 Hz이었고 이때 발생한 진동변위는 4 nm이었다. 그리고, 두 번째로 측정된 진동변위는 8200 Hz에서 발생하였으며 130 nm의 진동변위값을 나타냈다. 그리고, 세 번째로 측정된 진동변위는 15450 Hz에서 발생하였으며 이때는 50 nm의 값을 나타냈다. 이러한 결과들을 통해서 SiO<sub>2</sub> 확산방지

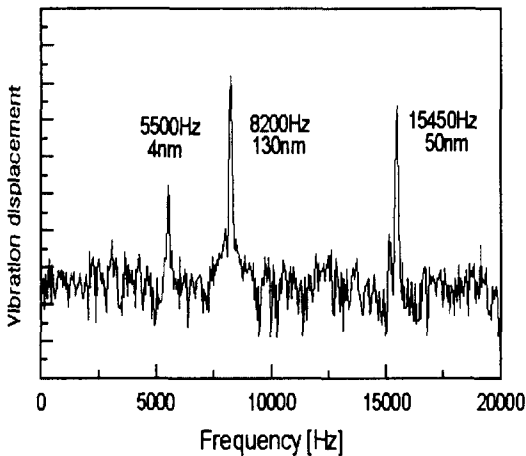


Fig. 12. 신호발생기의 인가진동수에 따른 ZnO 압전진동자의 진동변위 변화.

막을 사용해서 제작한 ZnO 압전진동자가 상하부전극간의 단락현상이 제대로 구동하고 있음을 알 수 있었다.

### 4. 결 론

ZnO 박막이 압전진동자로 제작되었을 때 나타나는 금속전극과의 계면특성과 압전진동자의 특성을 나타내는 절연성에 대해 알아보았다. 이를 바탕으로 Cr/ZnO/Cr의 구조로 만든 압전진동자에서는 상부전극으로 증착된 Cr이 주상구조로 성장한 ZnO 박막의 입계를 통해 유입되어 상부전극과 하부전극의 단락현상을 일으키고, 이로 인한 낮은 절연성으로 제대로 구동하지 못함을 알 수 있었고, 이는 SEM, AES, I-V 측정등을 통해서 확인하였다. 이러한 상부전극의 유입현상은 Cr의 ZnO 박막내로의 확산에 의한 것이라 생각되었고 이를 막기위해 SiO<sub>2</sub> 확산방지막을 사용하였다. AES를 통해 Cr의 유입이 상부전극에 의한 것이라는 사실을 확인하였으며, 따라서 ZnO 압전진동자의 구조는 Cr/SiO<sub>2</sub>/ZnO/Cr의 형태를 가져야 함을 알 수 있었다. AES 측정을 해 본 결과 상부전극 Cr의 ZnO 박막내로의 유입은 SiO<sub>2</sub> 확산방지막에 의해 현저하게 줄어들었고, I-V 측정을 해 본 결과 Cr/ZnO/Cr의 구조에서는 거의 ohmic한 특성을 보이다가 Cr/SiO<sub>2</sub>/ZnO/Cr과 같이 SiO<sub>2</sub> 확산방지막을 사용한 구조를 가질때에는 nA 단위의 낮은 누설전류와 41.5V 라는 높은 breakdown voltage를 보임으로써 절연성 또한 월등하게 향상되었다. 그리고, 이러한 결과들은 최종적으로 SiO<sub>2</sub> 확산방지막을 사용한 압전진동자를 구동시켜 보고 또한 이때의 진동변위를 측정해 보므로써 확인할 수 있었다. 이로써 압전진동자에서 문제가 되어온 절연 파괴현상은 조직이 치밀하고 절연성이 뛰어난 SiO<sub>2</sub> 확산방지막을 사용함으로써 상당부분 개선할 수 있었다.

### 감사의 글

이 논문은 1997년 한양대학교 교내연구비(자연과학 연구소 정책연구비)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

[1] Akira Onodera, Norihiko Tamaki, Kazuo Jin and Haruyasu Yamashita, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 6008-6011 (1997).

- [2] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain and C. Jagadish, "Semiconducting Transparent Thin Films", Institute of Physics Publishing (1995).
- [3] Takashi Yamamoto, Tadashi Shiosaki, and Akira Kawabata, J. Appl. Phys. **51**(6), 3113-3120 (1980).
- [4] Young-Jin Kim and Ki-Wan Kim, Jpn. J. Appl. Phys. **36**, 2277-2280 (1997).
- [5] Devendra Gupta, Paul S. Ho, "Diffusion Phenomena in Thin Films and Microelectronic Materials", Noyes Publications (1988).
- [6] Fred S. Hickmell, Proceedings of the IEEE **64**(5), 631-635 (1976).
- [7] F. S. Mahmood, R. D. Gould, A. K. Hassan, H. M. Salih, Thin Solid Film **270**, 376-379 (1995).
- [8] 이창효, 김형관, 김시영, 한양대학교 자연과학 논문집, 제15집, 97-103 (1996).