

논문 15-9-10

RF 마그네트론 스퍼터링에 의한 SAW 필터용 ZnO 압전 박막에 관한 연구

A Study on the ZnO Piezoelectric Thin Films for SAW Filter by RF Magnetron Sputtering

최형욱*, 김경환*, 김상중**, 강종윤**, 안병국***, 윤석진**
(Hyung-Wook Choi*, Kyung-Hwan Kim*, Sang-Jong Kim**, Chong-Yun Chang**,
Byung-Guk Ahn***, and Seok-Jin Yoon**)

Abstract

ZnO thin films on Si wafer were deposited by RF magnetron reactive sputter with various RF power, chamber pressure, argon/oxygen gas ratios and, substrate temperatures. Crystallinities, surface morphologies, and electrical properties of the films were investigated by XRD, AFM, RBS, and electrometer(Keithley 617). ZnO films showed a strong c-axis preferred orientation. Surface roughness and resistivity were changed by the argon/oxygen gas ratio. The minimum surface roughness of 12Å and maximum resistivity of $10^8 \Omega \text{ cm}$ were achieved at Ar/O₂=0/100.

Key Words : ZnO, Preferred orientation, Surface roughness, Resistivity, RF magnetron sputter

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[1], micro-actuators, 가스 센서 및 투명전극[2-5]으로 응용되고 있다.

ZnO 박막을 형성하는 방법은 sputtering[6-8], CVD(chemical vapor deposition)[9], ion plating 등이 있으며, 특히 ZnO 타겟을 사용하고 반응성 가스로 아르곤과 산소의 혼합가스를 사용하는 RF 마그네트론 스퍼터링법은 장치가 단순하며, 높은 증착율, 넓은 증착면적과 우수한 방향성을 갖는 양질의 막과 투명하고 치밀한 막을 얻을 수 있는 장

점이 있다. SAW device, 센서, 및 투명전극과 같은 ZnO 박막의 다양한 응용분야에서는 서로 다른 압전 박막의 특성 때문에 ZnO 박막의 증착 변수에 따른 연구가 많이 진행되었다. 특히 SAW device는 주로 TV, VCR 등의 저주파대역 필터로 많이 사용되어 왔으나, 최근 정보통신분야의 비약적인 발전에 힘입어 고주파대역의 박막 필터 및 FBAR(film bulk acoustic resonator) 등의 연구가 많이 수행되고 있다. ZnO 박막을 고주파대역의 박막 필터 및 FBAR 등의 SAW device에 응용하기 위해서는 RF부품과의 집적화가 가능한 Si 기판위에 증착된 박막 특성 연구가 필요하고, 또한 ZnO 박막의 배향성에 의한 삽입손실, 박막의 불균일성에서 발생하는 중심주파수의 변형과 같은 문제점을 해결하기 위해 필요한 우수한 c축 우선 배향성, 균일한 박막, 높은 비저항 등의 증착조건에 따른 특성 변화에 대한 연구가 요구된다.

따라서 본 연구에서는 ZnO 박막을 고주파 대역의 박막 필터 및 FBAR 등에 응용하기 위하여 RF 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 Si 기판에 ZnO 박막 증착시, 증착 변수가 박막의 결정성,

* : 경원대학교 전기정보전자공학부,
경기도 성남시 수정구 복정동 산 65
(Fax : 031-750-491
E-mail : chw@mail.kyungwon.ac.kr)

** : KIST 박막연구센터

*** : 전북대학교 신소재공학부
2002년 2월 22일 접수, 2002년 3월 25일 1차 심사완료,
2002년 4월 30일 2차 심사완료, 2002년 5월 30일 최종 심사완료

표면 형상, 및 전기적 특성 등에 미치는 영향을 조사하였다. 특히, 증착 변수 중 R.T-400°C 범위의 기판온도와 산소/아르곤=0~100%의 반응성 가스변화, 챔버압력 및 인가전력을 선택하여 고주파대역의 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 그림1과 같다. 증착전 챔버내의 진공은 로터리 및 확산펌프를 이용하여 9×10^{-6} Torr를 유지한 후 MFC를 이용하여 반응성 가스인 Ar/O₂ 혼합가스를 챔버내로 주입하였다.

본 연구에 사용된 기판은 Si(100) wafer로 박막 성장의 기저면인 기판 오염은 ZnO 박막 성장에 영향을 미칠 수 있으므로 이물질 제거하기 위하여 TCE/아세톤/알코올/중류수에 각 30분씩 초음파 세척하고 질소 가스로 송풍 건조한 후 오븐에서 100°C로 30분간 건조하여 기판으로 사용하였다. ZnO 박막은 2 inch ZnO 타겟(5N, cerac)을 이용하여 RF 인가전력, 기판 온도, Ar/O₂ 혼합가스비 및 챔버 압력등을 변화시키며 RF 마그네트론 반응성 스퍼터링법으로 증착하였고, 증착조건은 표1과 같다. 또한 증착 변수에 따른 박막의 결정성, 표면 형상, 및 전기적 특성 등에 미치는 영향을 고찰하였고 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/O₂ 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. Zn:O의 조성비를 Tilting angle normal, scattering angle 170°, 빔 에너지 3.04MeV의 He²⁺ 빔을 이용하여 RBS 측정하였고, RUMP 시뮬레이션 프로그램을 사용하여 Zn:O의 정량분석을

하였다. ZnO 박막의 전기적 특성 변화를 분석하기 위해 증착된 ZnO 박막에 Al 전극을 형성한 후 electrometer (keithley 617)를 사용하여 증착조건에 따른 저항 변화를 측정하였다.

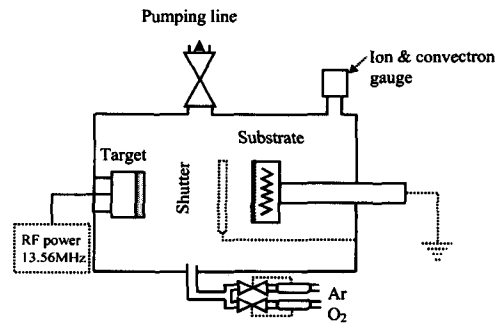


그림 1. 고주파 마그네트론 스퍼터링 장치도.

Fig. 1. Schematic diagram of RF magnetron sputter.

표 1. 고주파 마그네트론법에 의한 ZnO 박막의 증착조건.

Table 1. RF magnetron sputtering conditions for ZnO thin films.

| Parameter | Value |
|-----------------------------|-------------------------|
| Initial pressure | 9×10^{-6} Torr |
| Sputtering pressure | 10 ~ 100 mTorr |
| Ar/O ₂ gas ratio | 100/0 ~ 0/100 % |
| RF power | 50 ~ 200 W |
| Substrate temperature | R.T. ~ 400 °C |
| Target-substrate distance | 4 cm |

3. 결과 및 고찰

3.1 ZnO 박막의 증착속도 특성

일반적으로 RF 마그네트론 스퍼터링에 의한 박막의 증착속도 변화는 인가전력, 챔버압력, 가스의 혼합비, 기판온도 등의 증착 변수에 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 그림2는 인가전력, 챔버압력, r/O₂의 가스 변화량, 기판온도에 따른 증착속도의

변화이다. 그림2의 a)에서 보는 바와 같이 챔버압력 10mT, Ar/O₂=50/50, 기판온도 200℃ 및 타겟과 기판과의 거리 4cm에서 인가전력을 50 ~ 200W로 증가시킬수록 magnetic current와 타겟 표면 전위차의 선형적인 증가에 의해 ZnO 박막 증착속도는 0.7Å/sec에서 7Å/sec로 선형적으로 변화하는 것을 알 수 있으며, 이는 인가전력이 증가하면 입사하는 방전 가스인 아르곤과 산소의 이온 에너지가 커지게 되고, 그에 따라 스퍼터링 수율이 상승하여 증착속도가 증가한다는 일반적인 경향과 잘 일치하는 결과이다. 일반적으로 박막 증착시 증착속도의 증가는 기판에 도달한 입자들이 평형 격자 위치로 결정화되는데 필요한 시간을 갖지 못한 상태에서 이후에 도달하는 입자들이 c-축 우선 배향성 및 결정성을 저하시키는 결과를 초래하는 것으로 알려져 있으며, 배향성 향상을 위해서는 기판 온도의 증가가 필요한 것으로 알려져 있다. 그림2의 b)는 인가전력 100W, Ar/O₂=50/50, 기판온도 200℃ 및 타겟과 기판과의 거리 4cm에서 챔버압력에 따른 증착속도 변화를 보여 준다. 이 경우 챔버압력이 증가할수록 증착속도는 약 3Å/sec에서 0.6 Å/sec로 감소한다. 이것은 챔버의 압력이 증가할수록 즉, 챔버내에 존재하는 가스의 양이 많을수록 타겟에서 스퍼터링된 입자들이 플라즈마 공간을 지나면서 충돌하는 횟수가 증가하여 평균 자유 경로가 감소하고 산란이 많아져 기판에 도달하는 스퍼터링 입자들의 양이 감소하기 때문에 증착속도가 감소하는 것으로 생각된다. 그림2의 c)는 인가전력 100W, 챔버압력 10mT, 기판온도 200℃ 및 타겟과 기판과의 거리 4cm에서 가스 조성비에 따른 증착속도 변화를 나타낸 것으로 스퍼터링 가스의 조성비에서 산소의 양이 0%에서 100%로 증가할수록 ZnO 박막의 증착속도는 각각의 기판에서 약 5Å/sec에서 1.5Å/sec로 감소하며, 인가되는 산소의 양이 30% 정도까지는 증착속도의 감소가 급격히 발생하나 그 이후 증가되는 산소 분압비에 대한 증착속도의 감소 정도는 초기의 산소 유입에 따른 감소치보다는 적다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 아르곤과 산소의 이온화 에너지는 각각 15.76eV와 13.61eV로 타겟에 충돌하는 아르곤과 산소 입자사이의 에너지 전달은 두 입자의 무게가 비슷할 경우 최대가 되므로 산소가 존재하지 않을 경우 아르곤에 의한 스퍼터링율이 가장 크게 되며 이온화된 입자중 산소량이 증가하면 아르곤에 의해 타겟에서 스퍼터링되는 양이 감소할 것이므로 증착속도는 감소하게 되는 것으로 생각된다.

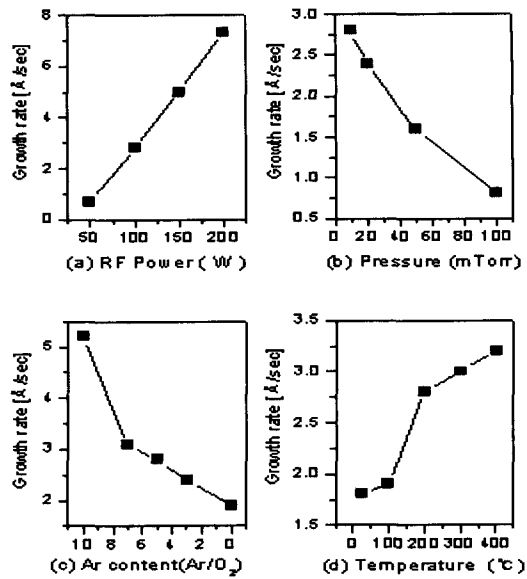


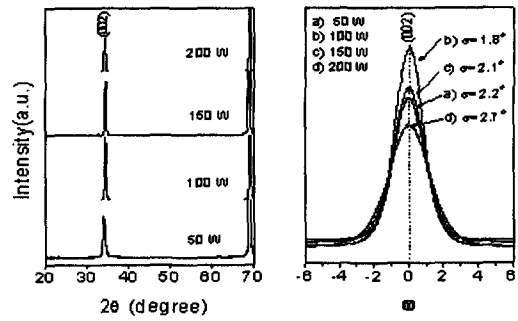
그림 2. 증착조건에 따른 ZnO 박막의 증착속도.
Fig. 2. Growth rate of ZnO films as a function of deposition conditions.

특히, 산소 유입량이 미미한 경우(0~30%) 증착속도가 급격히 감소하다 그 이상의 산소 유입이 발생하면 증착속도의 감소가 작아지는 것은 산소의 유입이 미미한 경우는 Zn, O가 개별적으로 스퍼터링되는 양이 우세하다가 산소의 양이 증가하면 스퍼터링율이 높은 Zn, O의 단원자 이외에 스퍼터링율이 작은 Zn-O등의 원자 응집체(aggregate)들의 양이 증가하여 박막 증착속도는 점점 작아지는 것으로 사려된다. 이와 같은 요인들이 박막의 성장속도와 우선 배향성에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 인가전력100W, 챔버압력10mT, Ar/O₂=50/50 및 타겟과 기판과의 거리 4cm에서 기판온도에 따른 증착속도 변화를 그림2의 d)에 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 인가전력이나 가스 혼합비의 변화에 따른 증착속도의 변화량만큼은 아니지만 기판의 온도가 증가할수록 박막의 증착속도는 증가함을 알 수 있다. 이는 기판 표면에서의 스퍼터링된 Zn입자와 O입자와의 반응이 기판에 가해지는 열에너지에 의해 촉진되기 때문인 것으로 생각되며 또한 박막 증착시 기판에서 산화반응이 일어나는 것이다. 박막의 증착에 기여하는 입자들 중에서 산화물의 형태가 아닌 단원자 상태의 Zn이 상당량 존재함을 의미한다. 다른 이유로는 Zn와 O의 상대

적인 표면 결합에너지의 차이에 의해 발생하는 것으로 표면 결합 에너지는 벌크 상태에서 Zn와 O를 각각 분리할 때 필요한 에너지로 Zn원자의 경우 10.8eV, 이온의 경우 8.0eV이며, O원자의 경우 4.8eV로 Zn의 결합 에너지가 두배 이상 크다. 이러한 결합에너지를 고려할 경우에는 ZnO 타겟에서 단원자 상태의 O가 상대적으로 많은 양이 스퍼터링될 것이므로 타겟 표면은 Zn 과잉이 된다. 또한 증착되는 박막에 높은 에너지를 가진 입자들의 충돌이 있을 경우 박막에서도 O가 우선적으로 재스퍼터링(resputtering)되어서 Zn과잉의 상태를 더욱 촉진시킬 것으로 생각된다. 따라서 화학 양론적 ZnO 박막을 증착시키기 위해서는 추가의 산화반응이 필요하게 된다. 만약 타겟에서의 스퍼터링율에만 관계한다면 박막에서는 Zn 과잉이 형성되고, 타겟에서는 O과잉이 형성될 가능성이 크나 실제로는 박막 표면과 타겟 표면도 Zn 과잉이 되므로 증착되는 박막의 표면에서도 증착과 재스퍼터링이 공존한다. 따라서 기판온도의 상승에 의해 Zn과잉 상태의 박막에서 산화 반응이 촉진되어 증착속도가 증가하는 것으로 생각된다

3.2 박막 결정성

그림3은 ZnO 박막의 인가전력에 따른 결정성 및 c-축 우선 배향성을 알아보기 위해 인가전력을 50 ~ 200W로 변화시키며 $\theta/2\theta$ 의 XRD 분석을 하였고 또한 성장면의 우선 배향성 정도를 알아보기 위하여 rocking curve 분석을 하였다. 이때의 실험 조건은 챔버압력 10mT, Ar/O₂=50/50, 기판온도 200°C 및 타겟과 기판과의 거리 4cm의 증착 조건에서 각 인가전력에 대한 정확한 분석을 위하여 ZnO 박막의 두께는 1 μ m로 고정하였다. 기판에 대한 그림3 a)의 $\theta/2\theta$ XRD 결과에서 증착된 박막은 모든 인가전력에서 기판에 평행한 (002) 결정면만이 존재하는 것을 보여 주며 다른 이상의 결정면은 존재하지 않음을 알 수 있고 인가전력의 변화에 따른 회절 피크 크기의 차이는 존재한다. 그러나 $\theta/2\theta$ XRD의 (002) 결정면 회절 피크만으로 박막의 우선 배향성 정도를 평가 할 수 없어 (002)면이 나타나는 2 θ 지점에 검출기를 고정시키고 시편을 회전시키면서 가우시안 분포 곡선을 얻어 표준 편차를 조사한 rocking curve 분석을 그림3 b)에 나타내고 있다. 박막의 (002) 결정면이 기판에 수직인 정도를 나타내는 표준 편차의 결과에서 인가전력의 변화에 따른 ZnO 박막의 c-축 우선 배향성은 조건에 따라 1.8°에서 2.7°의 값을 가지며



a) $\theta/2\theta$ XRD b) rocking curve XRD

그림 3. ZnO 박막의 인가전력에 따른 a) $\theta/2\theta$ 및 b) rocking curve XRD spectra.

Fig. 3. a) $\theta/2\theta$ and b) rocking curve XRD spectra of ZnO films as a function of RF power.

인가전력 100W에서 기판에 대한 수직 정도가 가장 우수한 1.8°의 표준 편차 값을 가짐을 알 수 있다. 이와 같은 결과에서 인가전력에 따른 결정성이나 c-축 우선 배향성의 변화는 주로 인가전력에 의한 증착속도 변화 즉, 속도론적 관점이나 스퍼터링되는 입자들의 종류에 따른 성장단위에 의해 설명될 수 있다. 낮은 인가전력의 경우 스퍼터링되어 기판에 도달하는 입자들의 운동에너지(kinetic energy)가 낮아서 기판에 도달하는 입자들의 표면 이동도가 보장되지 않아 결정성이 좋지 않은 박막이 형성되나, 인가전력을 증가시킬 경우 원자들의 표면 이동도를 증가시켜 우수한 결정질의 박막을 증착할 수 있다. 그러나 이 이상의 인가전력의 증가는 증착속도의 과도한 증가로 인하여 표면 원자들이 충분히 격자 평형 위치로 이동하지 못한 상태에서 이후에 증착되는 입자들이 기판에 도달하여 결정성을 저하시키게 되는 것이다. 또한 인가전력에 따른 스퍼터링되는 입자들의 상대적인 비의 변화 또한 박막의 결정성과 우선 배향성에 영향을 미치며 인가전력이 증가할수록 Zn⁺/ZnO⁺ 이온의 비가 증가하는 것으로 알려져 있다[10]. 즉 인가전력이 증가할수록 단 원자 상태로 스퍼터링되는 양이 많아지므로 결국 형성되는 막의 표면에는 Zn과잉인 상태가 된다. 따라서 기판에서 산소와 결합하는 추가 반응이 일어나야 하므로 Zn과잉의 박막은 산화물 형태로 증착되는 박막보다 결정성이 저하되는 것이다.

따라서, 인가전력에 따른 결정성 및 c-축 우선 배향성을 그림2의 인가전력에 따른 증착속도의 변화와 비교하여 분석하여 보면 인가전력이 증가할수록 ZnO 박막의 증착속도도 0.7 ~ 7Å/sec로 증가하며 이것은 기판에 도달하는 스퍼터링된 입자들의 표면 이동도 및 Zn²⁺/ZnO⁺ 이온의 비를 증가시켜 어느 정도의 인가전력 조건까지는 c-축 우선 배향성 향상을 가져오지만, 과도한 인가전력량에 따른 증착속도의 증가는 결정성을 감소시키므로 앞에서 설명한 우수한 배향성을 갖는 증착속도로 알려진 약 2.5 ~ 3Å/sec의 증착속도와 본 실험에서 비슷한 증착속도를 갖는 인가전력 100W에서 가장 우수한 c-축 우선 배향성을 보인 것으로 사려된다.

그림4는 기판에 대한 인가전력 100W, Ar/O₂ = 50/50, 기판온도 200°C 및 타겟과 기판과의 거리 4cm의 증착 조건에서 챔버압력의 10mT에서 100mT로 변화에 따른 결정성 및 우선 배향성을 분석한 결과이다. 그림4 a)에서 성장된 결정면은 챔버압력이 10mT~20mT에서 (002) 결정면만 존재하고 다른 결정면이 존재하지 않았으며, 챔버압력이 증가할수록 박막의 (002)면의 XRD 회절강도는 점점 더 약해지고 (100)면도 존재하는 특성을 보인다. 그림4 b)의 c-축 우선 배향성에 대한 결과도 챔버압력 10mT에서 $\sigma=1.8^\circ$ 로 가장 우수한 배향성을 보이나 챔버의 압력이 증가할수록 점점 우선 배향성이 감소하여 100mT에서는 $\sigma=6.5^\circ$ 로 우선 배향성이 감소하였다. 이와 같이 챔버압력이 증가할수록 우선 배향성이 감소하는 것은 챔버압력이 증가하면 스퍼터링된 입자들이 플라즈마 공간을 지나면서 많은 산란과 충돌을 겪게 되어 증착속도가 감소하게 되고 따라서 높은 에너지를 가진 입자들의 경우에도 유효 산란 면적(effective collision area)이 운동에너지에 반비례하는 관계로 박막의 증착에 기여하는 입자들에 비해 매우 작으므로, 챔버압력 증가에 따른 산란의 정도가 상대적으로 약해지는 것이다. 따라서 압력 증가에 따라 높은 운동에너지를 갖는 즉, 적절한 표면 이동도를 갖지 못하기 때문에 우선 배향성이 감소하고 또한 (001) 결정면도 나타나는 것으로 생각된다.

그림5는 증착 조건에서 스퍼터링 가스중의 Ar/O₂ 가스비에 따른 결정성 및 배향성을 분석한 결과이다. Ar/O₂ 가스비에 따른 특성의 변화는 결정성뿐만 아니라 ZnO 박막을 SAW 디바이스로 응용하기 위한 특성중 전기적 특성에 큰 영향을 미치므로 정확한 분석이 요구된다. 스퍼터링 가스중

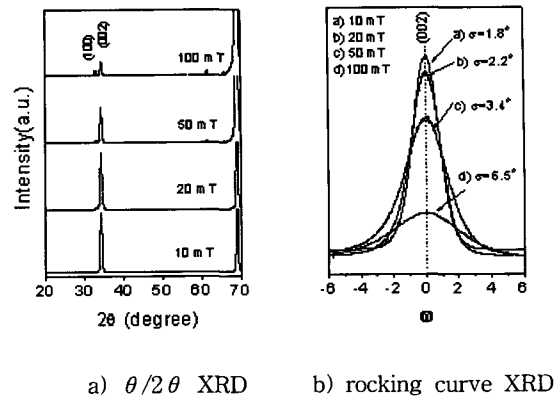


그림 4. 챔버압력에 따른 a) $\theta/2\theta$ 및 b) rocking curve XRD spectra.

Fig. 4. a) $\theta/2\theta$ and b) rocking curve XRD spectra of ZnO films as a function of chamber pressure.

O₂의 변화에 대한 결정성은 기판에 평행한 (002) 결정면만이 성장되었지만 O₂의 조성비가 증가할수록 (002) 결정면에 대한 XRD 회절 피크는 산소의 조성비가 50%까지는 비슷하거나 또는 증가하다가 그 이상 산소량이 증가하면 감소하는 특성을 보인다. 기판에 평행한 (002) 결정면의 우선 배향성은 산소량이 50%정도까지 증가할수록 rocking curve의 표준 편차는 산소가 존재하지 않고 Ar만으로 증착한 경우는 약 $\sigma=2.1^\circ$ 의 우선 배향성을 보이다가 산소의 유입이 50%까지 증가하면 $\sigma=1.8^\circ$ 로 배향성이 향상되는 결과를 보이며 Ar/O₂ 가스비에서 산소의 유입량이 50% 이상이 되면서 우선 배향성이 $\sigma=4.7^\circ$ 로 급격히 감소하는 결과를 보였다. 즉 Ar/O₂ 가스비에 따른 결정성 및 배향성의 변화는 산소의 유입이 적을 경우에는 결정성 및 우선 배향성을 향상시키나 50%이상의 산소 유입이 있을 경우는 우선 배향성은 급격히 감소하였다. 이와 같은 결과는 ZnO 산화물 타겟을 사용할 경우 연구자마다 정도의 차이는 있지만 약간의 산소의 유입이 있어야 c-축 우선 배향성이 우수하고 표면이 매끄러운 막을 얻을 수 있는 것으로 보고되고 있는데 본 실험의 결과도 기존의 결과와 잘 일치하고 있다[11]. 이와 같이 산소 유입에 따른 결정성의 향상은 ZnO 박막의 제조에 있어 과잉 Zn을 함유한 ZnO의 제조는 Zn, O, ZnO의 스퍼터링율의 차이와 Zn²⁺/ZnO⁺의 비가 최소가 되는 증착 조건

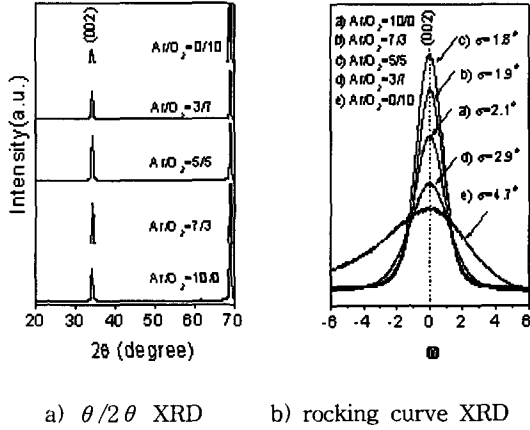


그림 5. Ar/O₂ 가스혼합비에 따른 a) $\theta/2\theta$ 및 b) rocking curve XRD spectra.

Fig. 5. a) $\theta/2\theta$ and b) rocking curve XRD spectra as a function of Ar/O₂ gas ratios.

및 Zn과 O의 표면 결합에너지 차이에도 기인하며 [12], 결정학적 구조의 관점에서 큰 팔면체 침입형 자리 (octahedral interstitial site)로 Zn원자가 들어가기 때문에 박막 제조뿐만 아니라 단결정, 소결체 제조에서도 발생하는 현상으로 고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 ZnO 박막을 증착할 경우는 여분의 산소유입이 있어야 결정성과 c-축 배향성 및 다음에 설명할 표면의 거칠기 및 증착된 박막의 전기적 특성을 향상시키는 것으로 생각된다.

그림6은 기존의 증착 조건에서 기판온도를 R.T. ~ 400°C까지 변화시키면서 증착한 박막의 결정성 및 배향성을 분석한 결과이며, 시편의 두께는 증착 속도를 고려하여 정확한 특성 변화를 조사하기 위해 1 μ m로 하였다. 기판온도에 따라 기판에 증착된 ZnO 박막의 결정성을 조사한 XRD 분석 결과, R.T. ~ 400°C까지의 기판온도 조건에 관계없이 기판에 평행한 (002) 결정면만이 존재함을 보여주며 온도가 증가할수록 (002)면의 회절 피크의 강도가 증가하다가 200°C에서 가장 강한 (002) 결정면의 회절 피크를 보이며 온도가 더 증가할수록 (002)면의 회절 피크가 감소하는 특성을 보여준다. 또한 (002) 결정면의 우선 배향성을 조사한 rocking curve의 특성에서도 기판온도 R.T.로 증착한 박막의 표준 편차는 각각 $\sigma=6.9^\circ$ 로 가장 나쁜 우선 배향성을 보였으며 기판온도가 증가할수록

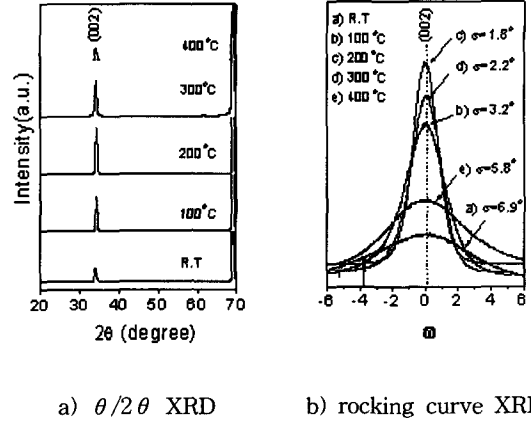


그림 6. 기판온도에 따른 a) $\theta/2\theta$ 및 b) rocking curve XRD spectra.

Fig. 6. a) $\theta/2\theta$ and b) rocking curve XRD spectra as a function of substrate temperature.

급격히 우선 배향성이 개선되어 200°C에서 가장 우수한 각각 $\sigma=1.8^\circ$ 의 우선 배향성을 보였다가 기판온도가 200°C 이상으로 증가하면 우선 배향성이 감소하여 400°C에서는 $\sigma=5.8^\circ$ 의 표준 편차를 보여 우선 배향성이 감소함을 보여준다. 이와 같은 결과는 여러 연구자들에 의해 보고된 바와 같이 증착된 박막은 기판온도에 크게 의존하는데 이것은 기판온도의 상승에 기인한 스퍼터링된 입자들의 표면 이동도를 향상시켜 표면 에너지가 가장 낮은 최밀 충전면이 스퍼터링된 (002) 결정면이 성장하도록 유도하고, 또한 공동(void)의 형성을 막아 주며 입자들의 기판과의 부착력을 향상시켜 우선 배향성을 증대시키는 것으로 알려져 있다. 그러나 과도한 기판온도의 상승은 스퍼터링되어 기판에 부착된 입자들의 증발을 유발하게 되며 기판과 ZnO 박막의 다른 열팽창계수의 차이로 인해 기판의 냉각중 표면에 평행한 방향의 압력과 기판에 수직인 방향으로 발생하는 팽창력에 기인한 기계적 응력의 영향 때문에 200°C 이상의 기판온도에서는 c-축 우선 배향성이 감소하는 것으로 생각된다.

3.3 박막 표면형상 및 전기적 특성

스퍼터링 증착 변수에 따른 ZnO 박막은 증착

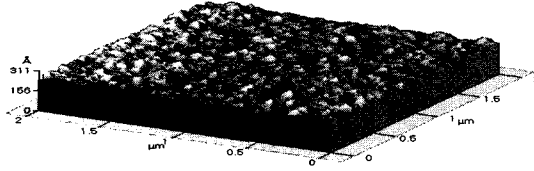


그림 7. 인가전력 100W, 챔버압력 10mT, Ar/O₂=50/50 및 타겟과 기판거리 4cm에서 증착된 ZnO 박막의 AFM 형상.

Fig. 7. AFM micrographs of ZnO films at 100W, 10mT, Ar/O₂=50/50, and a target/substrate distance of 4cm.

조건에 따라 다른 표면 형상을 가진다. 따라서 ZnO 박막을 SAW 디바이스에 응용하기 위해서는 표면을 따라 전파하는 표면파의 회절에 의한 영향을 최소한으로 줄이기 위하여 최대한 매끄럽고, 평탄한 표면 형상을 얻어야 하나, 다양한 증착 변수에 따라 ZnO 박막의 결정성 및 미세 구조 등의 특성이 변화하기 때문에 스퍼터링 증착 변수에 따른 표면 형상의 분석은 SAW 소자로 응용하기 위해서 요구되는 특성인 것이다. 그림7은 결정성 및 미세 구조특성에서 좋은 특성을 보인 챔버압력 10mT, 인가전력 100W, 200°C, Ar/O₂=50/50 및 타겟과 기판과의 거리 4cm의 증착 조건에서 제작된 ZnO 박막의 표면 형상이다.

위의 증착조건에서 증착된 박막의 표면 거칠기는 13.8Å로 아주 매끈하고 평탄한 표면을 가짐을 알 수 있다. 그러나 그림8은 챔버압력 10mT, 인가전력 100W, 200°C, Ar/O₂=100/0 및 타겟과 기판과의 거리 4cm의 증착 조건에서 제작된 ZnO 박막의 표면 형상으로 그림7의 결과와 비교하면 증착된 ZnO 박막의 표면 거칠기는 105Å로 약 10배 정도 표면 형상이 거칠어짐을 알 수 있다.

따라서 스퍼터링 증착 변수의 영향에 대한 표면 거칠기의 변화를 살펴보기 위해 증착 조건에서 인가전력을 50 ~200W로 변화시키면서 측정된 표면 거칠기의 변화량을 그림9 a)에 보여 주고 있다. 인가전력이 50 ~200W로 변화함에 따라 증착된 박막은 22Å의 거칠기를 보이며, 인가전력이 100W로 증가하면 표면 거칠기가 향상되어 12.4Å으로 가장

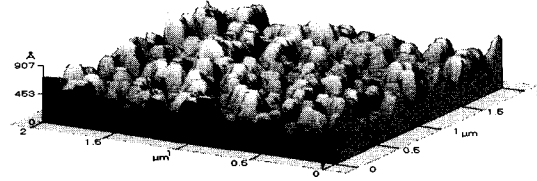


그림 8. 인가전력 100W, 챔버압력 10mT, Ar/O₂=100/0 및 타겟과 기판거리 4cm에서 증착된 ZnO 박막의 AFM 형상.

Fig. 8. AFM micrographs of ZnO films at 100W, 10mT, Ar/O₂=100/0, and a target/substrate distance of 4cm.

평탄한 표면을 가진다. 그러나 인가전력이 증가하면 표면이 거칠어져 200 W일 때 표면의 거칠기가 가장 나쁜 44Å 값을 보였다. 이것은 앞에서 설명한 증착속도와 결정성 등의 특성과 연관지어 생각하면, 인가전력이 증가하게 되면 스퍼터링된 입자의 증착속도가 증가하여 박막의 표면에 충돌이 발생하여 증착된 표면에 충격을 주어 결정성 및 표면 형상을 악화시키는 것으로 생각되며, 인가전력 100W에서 가장 좋은 표면 거칠기를 갖는 이유는 인가전력이 증가에 따라 표면 이동도가 증가하여 표면 입자들이 가장 안정한 격자 평형 위치로 이동하게 되고, 또한 스퍼터링된 입자의 Zn⁺/ZnO⁺ 이온 조성비가 증가하게 되어 평탄한 표면을 얻는 것으로 인가전력에 따른 결정성의 특성에도 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

그림 9 b)에 Ar/O₂의 가스 조성비를 변화시키면서 측정된 표면 거칠기의 변화량을 보여 주고 있다. Ar/O₂의 가스 조성비에 따른 표면 거칠기의 변화는 순수 Ar만으로 증착한 박막의 표면 거칠기가 121Å으로 가장 거친 표면 형상을 보였으며, Ar/O₂의 가스조성비에서 유입되는 산소의 양이 증가할수록 표면 거칠기가 향상되어 Ar/O₂=50/50에서 가장 매끈한 표면 형상인 12.4Å의 거칠기를 가졌지만, 그 이상의 산소가 유입되면 표면의 거칠기가 나빠지는 특성을 보인다. 즉 순수 Ar만으로 증착한 표면이 제일 거친 것은 큰 스퍼터링 에너지를 가지는 입자들의 재스퍼터링에 의하여 에치펫과 달의 분화모양의 형상이 발달하게 되어 거친

표면 형상을 보이게 되는데 이는 ZnO의 산화물 타겟을 사용하는 경우 순수 Ar으로 스퍼터링시 타겟 표면이 Zn 과잉인 상태로 변화하게 되고, 따라서 수 KeV의 높은 에너지를 갖는 산소 입자가 발생하게되어 결정성 및 표면 거칠기를 저하시키는 것으로 생각되며 이 결과를 인가전력에 의한 결과와 비교하여 보면 인가전력보다는 Ar/O₂의 가스 조성비에 따른 표면 형상, 즉 거칠기 변화량이 더 크다는 것을 알 수 있다. 그림9 c)에는 기판온도를 R.T. ~ 400°C로 변화시키면서 측정된 표면 거칠기의 변화량을 보여 주고 있다. 기판온도에 따른 표면 거칠기는 결정성의 특성과 같이 온도가 증가하면 거칠기가 개선되어 200°C에서 매끈하고, 치밀한 표면 형상을 얻을 수 있으나, 온도가 200°C 이상으로 증가하면 표면의 거칠기가 나빠져 기판온도가 400°C인 경우 가장 나쁜 표면 거칠기인 58 Å의 값을 얻었지만, 인가전력에 의한 표면 거칠기 변화와 같이 온도 증착 변수에 따른 거칠기의 변화량은 크지 않음을 보여준다. 그림9 d)는 챔버압력 10mT, 인가전력 100W, 200°C, Ar/O₂=50/50 및 타겟과 기판과의 거리 4cm의 증착 조건에서 증착

된 ZnO 박막의 두께를 1 μ m ~ 8 μ m 변화시키면서 조사한 표면 거칠기의 변화량을 나타내고 있다. ZnO 박막을 SAW 디바이스에 사용하기 위해서는 보통 ~10 μ m정도의 두꺼운 ZnO 박막을 사용하기 때문에 박막 두께 변화량에 대한 표면의 거칠기는 중요한 제작 변수가 된다. 그림9 d)의 결과에서 알 수 있듯이 1 μ m의 두께에서는 가장 좋은 표면 거칠기를 보이는 조건으로 거칠기가 약 12Å 정도의 매끈하고 평탄한 표면을 얻고, 또한 앞에서 설명한 것과 같이 c-축 우선 배향성 및 미세 구조 등의 특성도 우수한 박막을 제작할 수 있었지만, 박막의 두께가 증가할수록 표면 거칠기가 나빠지며 8 μ m의 두께에서는 표면의 거칠기가 스퍼터링 증착 변수 중 가장 나쁜 126Å의 거친 표면 형상을 가지고 두께가 증가할수록 표면의 거칠기도 약 2배씩 증가하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 ZnO 박막을 증착하는 변수가 같다고 하더라도 두께를 증가시키기 위해서는 증착 시간이 두께와 같은비율로 증가하여야 하므로 표면의 거칠기는 다른 어떤 증착 변수보다도 증착 시간에 큰 영향을 받는 것으로 생각되어 앞으로 이에 대한 연구가 더 선행되어야 할 것으로 사려된다.

그림 10은 챔버압력 10mT, 인가전력 100W, 기판온도 200°C 및 타겟과 기판과의 거리 4cm에서 Ar/O₂의 가스 혼합비를 100/0, 50/50, 0/100으로 변화시키면서 증착한 ZnO 박막의 Zn:O 조성비의 변화량을 측정된 결과이다. 측정된 결과는 RBS 분석 프로그램인 RUMP를 사용하여 Zn:O 조성비를 계산하였다. Zn:O 조성비는 Ar/O₂가 100/0 인 경우 1: 0.82였고 산소의 유입량이 50, 100%로 증가할수록 1: 0.98 및 1:0.99로 증가하여 산소가 유입되면

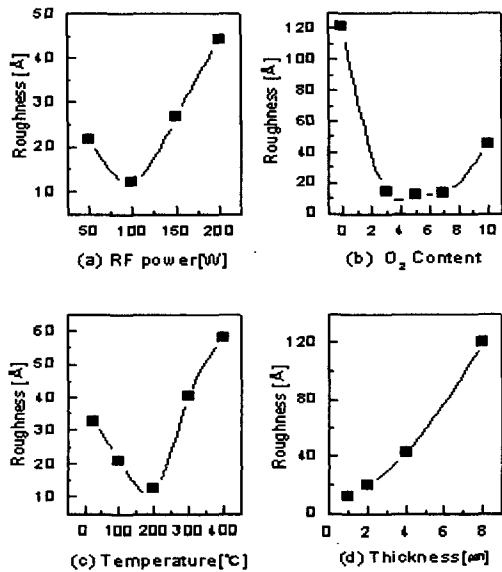


그림 9. 증착된 ZnO 박막의 표면 거칠기: a) RF power, b) Ar/O₂ gas ratio, c) substrate temperature, d) thickness.

Fig. 9. Surface roughness of ZnO films : a) RF power b) Ar/O₂ gas ratio c) substrate temperature, d) thickness.

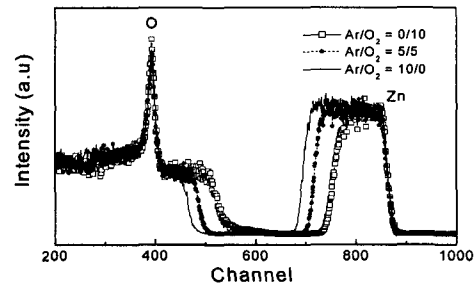


그림 10. ZnO 박막의 Ar/O₂ 가스 혼합비에 따른 RBS spectra.

Fig. 10. RBS spectra of ZnO as a function of Ar/O₂ gas ratios.

ZnO의 조성비는 급격히 개선되어 화학 양론적인 조성상태로 변화함을 알 수 있었다.

또한 ZnO 박막의 중요한 특성 중에 하나인 비저항 특성의 변화를 고찰하기 위해 기판온도 및 가스혼합비에 따른 단위 면적당 저항 특성을 조사하였다. 증착조건에 따른 저항 특성은 ZnO 박막위에 Al 전극을 증착한 후 각 전극사이의 저항을 electrometer(keithley 617)를 이용하여 측정하였다. 그림11 a)는 챔버압력 10mT, 인가전력 100W, Ar/O₂=50/50 및 타겟과 기판과의 거리 4cm에서 기판온도를 변화시키면서 증착한 ZnO 박막의 저항 변화를 나타내고 있다. 기판온도가 R.T.에서 400℃로 증가함에 따라 비저항 값은 약 $2 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 에서 $5 \times 10^7 \Omega \text{cm}$ 감소하는 특성을 보여준다. 이와 같이 기판온도가 증가함에 따라 저항이 감소하는 것은 기판온도가 증가함에 따라 결합에너지가 낮은 산소 원자가 증착된 ZnO 박막내에서 높은 에너지를 갖는 입자들의 충돌이 있을 경우 우선적으로 재스퍼터링되어 박막을 Zn과잉 상태로 촉진시켜 과잉 Zn이온, 산소 결합 등과 같은 결합수의 증가로 인한 전도 물질의 증가가 저항을 감소가 일어나는 것으로 생각된다. 그림11 b)는 Ar/O₂ 가스 혼합비에 따른 저항의 변화를 보이고 있다. O의 유입이 없는 순수한 Ar 분위기에서 증착한 ZnO의 저항은 $10^3 \Omega \text{cm}$ 정도로 비교적 낮은 저항값을 갖지만 O의 유입이 시작되면 급격히 저항이 증가하여 유입되는 O의 양이 약 50%정도면 약 $9 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 의 값을 가지며 그이상의 산소가 유입되어도 증가폭은 미미하고 포화되는 특성을 모든 기판에서 보였다. 이 가스 혼합비에 따른 저항 변화는 O의 유입량이 증가하면 표면이나, 결정

립에서 강한 O의 chemioption이 발생하고 유입된 O는 표면 및 불순물과 산화반응을 일으켜 박막의 Zn:O의 조성비는 화학 양론에 가까워져 전도물질이 급격히 감소하게되어 저항이 증가하는 것으로 가스 혼합비에 따른 저항의 변화는 앞의 Zn:O의 변화 형태와 잘 일치한다는 것을 알 수 있다. 따라서 증착된 ZnO 박막의 저항 특성은 다른 어떤 증착 변수보다도 Zn:O의 조성비에 큰 영향을 받는 사실을 보여주며 이와 같은 저항 변화 특성은 기존의 연구 결과와도 잘 일치하는 사실이다[13].

4. 결론

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 ZnO 박막 증착시, 증착 변수가 박막의 결정성, 표면 형상, 및 전기적 특성 등에 미치는 영향을 조사하였다. 특히, 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 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 연구에서 제작된 ZnO 박막은 우수한 c축 우선 배향성을 보였다. 특히, 인가 전력 100W, 챔버 압력 10mT, 기판온도가 200℃, 스퍼터링 가스인 Ar/O₂의 가스 혼합비가 50/50의 조건에서 증착된 ZnO 박막은 최고의 c-축 우선 배향성을 보였으며, rocking curve로 확인한 결과 (002) 결정면의 표준편차는 약 1.8°로서 아주 우수한 c-축 우선 배향성을 갖는 ZnO 박막을 얻을 수 있었다.
2. ZnO 박막의 표면 형상 및 거칠기는 유입되는 산소량이 증가함에 따라 치밀하고 매끄러운 형상으로 표면 거칠기가 급격히 개선되어 Ar/O₂= 50/50에서 ~ 12Å로 가장 평탄한 표면을 보였지만 산소량이 50% 이상으로 증가하면 표면 거칠기가 증가하였다.
3. 기판 온도 변화에 따른 저항은 온도가 증가할수록 약 $2 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 에서 $5 \times 10^7 \Omega \text{cm}$ 감소하는 특성을 보였고, 또한 Ar/O₂ 가스 혼합비에 따른 저항의 특성은 산소의 유입이 없는 순수한 Ar 분위기에서 증착한 ZnO의 저항은 $10^3 \Omega \text{cm}$ 정도로 비교적 낮

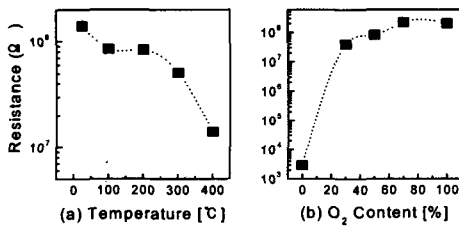


그림 11. 공정변수에 따른 저항 특성 변화 :
 a) Temperature b) O₂ contents.
 Fig. 11. The change of resistivity of ZnO film as a function of:
 a) Temperature b) O₂ contents.

은 저항값을 갖지만 산소의 유입이 시작되면 급격히 저항이 증가하여 유입되는 산소의 양이 약 50%정도면 약 $9 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 의 값을 가지며 그이상의 산소가 유입되어도 증가폭은 미미하고 포화되는 특성을 보였다

감사의 글

이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2000-003-E00146).

참고 문헌

- [1] F. R. Blom, D. J. Yntema, F. C. M. Van De Pol, M. Elwenspoek, J. H. J. Fluitman, and Th. A. Popma, "Thin-film ZnO micro-mechanical actuator at low frequencies", *Sensors and Actuators.*, Vol. A21-A23, p. 226, 1990.
- [2] S. Pizzini, N. Butta, D. Narducci, and M. Palladino, "Thick film ZnO resistive gas sensors", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 136, No. 7, p. 1945, 1989.
- [3] Yasuhiro Igasaki and Hiromi Saito, "Substrate temperature dependence of electrical properties of ZnO:Al epitaxial films on sapphire(1210)", *J. Appl. Phys.*, Vol. 69, No. 4, p. 2190, 1991.
- [4] H. Nanto, T. Minami, S. Shooii, and S. Takata, "Electrical and optical properties of zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering for transparent electrode applications", *J. Appl. Phys.*, Vol. 55, No. 4, p. 1029, 1984.
- [5] R. Wang, L. L. H. King, and Arthur W. Sleight, "Highly conducting transparent thin films based on zinc oxide", *J. mater. Res.*, Vol. 11, No. 7, p. 1659, 1996.
- [6] 박용욱, 윤석진, 최치원, 김현재, 정형진, 박창엽, "RF 마그네트론 반응성 스퍼터링으로 제작된 ZnO/Glass 박막 특성", *전기전자재료학회논문지*, 11권, 10호, p. 883, 1998
- [7] 이동윤, 박용욱, 남 산, 이진국, 김현재, 윤석진, 황금찬, "Ar/O2 에 따른 ZnO 박막의 c-축 배향성에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 13권, 7호, p. 617, 2000.
- [8] 박용욱, 신현용, 박정흠, 강종운, 심성훈, 최지원, 윤석진, 김현재, 김경환, 최형욱, "RF 마그네트론 스퍼터링에 의한 ZnO 박막 SAW 필터에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 14권, 6호, p. 617, 2001.
- [9] M. J. Brett and R. R. Parsons, "Structural properties of non-stoichiometric zinc oxide films", *J. Mat. Sci.*, vol. 22, No. 10, p. 3611, 1987.
- [10] J. O. Barends, D. J. Leary, and A. G. Jordan, "Relationship between deposition conditions and physical properties of sputtered ZnO", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 127, No. 7, p. 1636, 1980.
- [11] K. S. Chou and C. K. Liu, *Mater. Chem. Phys.*, "Effects of excess zinc on the structure of reactively sputtered zinc oxide films", Vol. 37, No. 2, p. 156, 1994.
- [12] C. R. Aita, R. J. Lad, and T. C. Tisone, "The effect of rf power on sputtered zinc oxide", *J. Appl. Phys.*, Vol. 51, No. 12, p. 5405, 1980.
- [13] Y. K. Kim, William D. Hunt, F. S. Hickernell, and R. J. Higgins, "Surface acoustic wave properties of ZnO films on {001}-cut <110>-propagating GaAs substrates", *J. Appl. Phys.*, Vol. 75, No. 11, p. 7299, 1994.