

## RF 마그네트론 스퍼터링에 의한 NiO 박막 증착시 산소 유량비가 박막의 결정 배향성에 미치는 영향

류현욱 · 최광표 · 노효섭\* · 박용주\* · 박진성\*<sup>†</sup>

조선대학교 에너지자원신기술연구소

\*조선대학교 신소재공학과

(2003년 9월 26일 접수; 2004년 2월 6일 승인)

## Effects of Oxygen Flow Ratio on the Crystallographic Orientation of NiO Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering

Hyun Wook Ryu, Gwang Pyo Choi, Whyo-Sup Noh,\* Yong-Joo Park,\* and Jin Seong Park\*<sup>†</sup>

Research Institute of Energy Resources Technology, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

\*Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(Received September 26, 2003; Accepted February 6, 2004)

### 초 록

NiO 산화물 타겟을 이용한 RF 마그네트론 스퍼터로 상온에서 Si(100) 기판 위에 NiO 박막을 증착시켜, 스퍼터 가스의 산소 유량비가 NiO 박막의 결정 배향성과 표면 형상에 미치는 영향을 조사하였다. Ar 가스에서 증착된 NiO 박막은 높은 결정화도와 (100)면의 우선 배향성을 나타내었으나, O<sub>2</sub> 가스에서 증착된 경우에는 (111)면의 우선 배향성을 보였으며 그 증착속도도 감소하였다. 스퍼터 가스의 O<sub>2</sub> 함량에 따른 NiO 박막의 결정성과 우선배향성 변화에 대한 요인을 고찰하였으며, 박막의 표면 형상과 거칠기의 변화를 조사하였다.

### ABSTRACT

Nickel oxide (NiO) thin films were prepared on Si(100) substrates at room temperature by RF magnetron sputtering using a NiO target. The effects of oxygen flow ratio for the plasma gas on the preferred orientation and surface morphology of the NiO films were investigated. Highly crystalline NiO film with (100) orientation was obtained when it was deposited in pure Ar gas. For NiO film deposited in pure O<sub>2</sub> gas, on the other hand, the orientation of the film changed from (100) to (111) and its deposition rate decreased. The origin of the preferred orientation of the films was discussed. NiO films also showed different surface morphologies and roughnesses with the oxygen flow ratio.

**Key words :** NiO thin film, RF magnetron sputtering, NiO target, Preferred orientation

### 1. 서 론

NiO는 NaCl 결정구조 가진 대표적인 3d 전이금속 산화물로서, 523 K에서 반강자성 변태(antiferromagnetic transition)가 일어난다. 화학양론조성의 순수한 NiO는 상온에서 비저항이 약  $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$  정도로 거의 절연체에 가깝지만, Li와 같은 1가 이온의 첨가나 니켈 공공 또는 격자간 산소의 존재로 인하여 나타나는 Ni<sup>3+</sup> 이온의 증가에 의하여 비저항이 감소함으로써, 금속결핍의 비화학양론성(Ni<sub>1-x</sub>O)을 가지는 p-형 반도체 산화물로 알려져 있다.<sup>1)</sup>

NiO 박막(thin film)은 자기적, 전기적 및 광학적 특성뿐

만 아니라 화학적 안정성이 뛰어나, 반강자성막(antiferromagnetic layer),<sup>2)</sup> p-형 투명전도막,<sup>3)</sup> 전기변색 소자(electrochromic device),<sup>4,5)</sup> 기능성 센서막(functional sensor layer)<sup>6)</sup> 등의 응용에 관심을 끌고 있다. 특히 배향(epitaxial) 성장된 NiO 박막은, 산소이온 격자의 대칭성이나 다른 배향성 산화물 박막과의 격자상수가 비슷하고 화학적 안정성이 좋기 때문에, c-축 배향된 페로브스카이트형 강자성막(perovskite-type ferromagnetic film)이나 초전도 박막 등과 같은 배향성 산화물 박막을 증착하기 위한 완충층(buffer layer)으로 이용이 기대되고 있다.<sup>7)</sup> 따라서 NiO 박막이 buffer layer로 이용되기 위해서는 막의 결정학적 방위와 표면 거칠기의 제어가 매우 중요하다고 할 수 있다.

NiO 박막의 제조는 스퍼터링법,<sup>3,4)</sup> 전자빔(electron beam) 증착법,<sup>8)</sup> MOCVD법,<sup>9)</sup> 졸-겔법<sup>10)</sup> 등이 이용되고 있으나, 이 중에서 스퍼터링법이 증착온도가 비교적 낮고 표면이

<sup>†</sup>Corresponding author : Jin Seong Park

E-mail : jsepark@chosun.ac.kr

Tel : +82-62-230-7193 Fax : +82-62-233-0302

균질하고 치밀한 막을 얻을 수 있다는 장점 때문에 널리 이용되고 있다. 본 연구에서는 NiO 산화물 타겟을 이용한 RF 마그네트론 스퍼터로 상온에서 Si(100) 기판 위에 NiO 박막을 제조하여, 증착시 스퍼터 가스의 산소 유량비가 NiO 박막의 결정 배향성과 표면 형상에 미치는 영향을 조사하였으며, 우선배향성의 변화 요인에 대해서 고찰하였다.

## 2. 실험방법

NiO 박막을 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 Ar:O<sub>2</sub>의 비를 변화시키며 Si(100) 기판 위에 증착 시켰으며, 이때 RF 전력은 80 W(3.95 W/cm<sup>2</sup>), 주파수는 13.56 MHz로 하였다. 타겟은 NiO 분말(> 99.9%, Aldrich Co.)을 성형, 소결한 직경 2 in 크기의 산화물 타겟을 사용하였으며, 타겟과 기판과의 거리는 약 10 cm, 타겟 축과 기판 표면과의 각도는 약 55° (off-axis)였다. 스퍼터 가스 주입전의 스퍼터 챔버의 진공도는 3 × 10<sup>-6</sup> Torr 이하로, 증착시 진공도는 5 mTorr를 유지하였다. 스퍼터 가스의 총 유량은 50 sccm으로 고정하였으며, Ar에 대한 O<sub>2</sub>의 유량비를 각각 0%, 50%, 100%로 변화시켰다. 타겟 표면의 불순물 제거를 위하여 Ar 가스 하에서 30분간 pre-sputtering 한 후 증착하였으며, 막의 균질도 향상을 위해 증착시 기판을 25 rpm으로 회전시켰다. 또한 기판은 가열하지 않고 상온에서 증착하였다.

X선 회절분석기(Rigaku D/Max 3C, CuKα=1.5405 Å)를 사용하여 박막의 결정성 및 결정구조를 분석하였으며, 주사전자현미경(FE-SEM: Hitachi S-4700)로 막의 표면 및 단면을 관찰하였다. 박막의 두께는 spectroscopic ellipsometry (J.A. Woollam Co., M-2000V)를 사용하여 측정하였다. 원자간력 현미경(AFM: Digital Instruments Co., Nanoscope IV)을 이용하여 박막의 표면 형상 및 거칠기의 변화를 조사하였으며, 이 때 AFM 측정방식은 tapping mode로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

X선 회절 분석을 통해서 NiO 박막의 결정상 형성 여부와 우선 배향성을 확인하였다. Fig. 1은 Si(100)기판 위에 30분간 증착한 NiO 박막의 산소유량비에 따른 X선 회절분석 결과이다. 순수한 Ar 가스(0% O<sub>2</sub>)에서 증착된 막은 좁고 날카로운 (200) 피크만 나타나고 있어 비교적 결정성이 좋은 (100)면으로 배향된 결정구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 반면에 100% O<sub>2</sub> 분위기에서 증착된 NiO 박막의 경우에는, 비교적 강도가 낮은 (111) 피크만이 나타났으며, Ar 가스에서 증착된 박막과는 달리 (111)면으로 배향된 박막임을 확인할 수 있었다. 그러나 Ar/O<sub>2</sub>

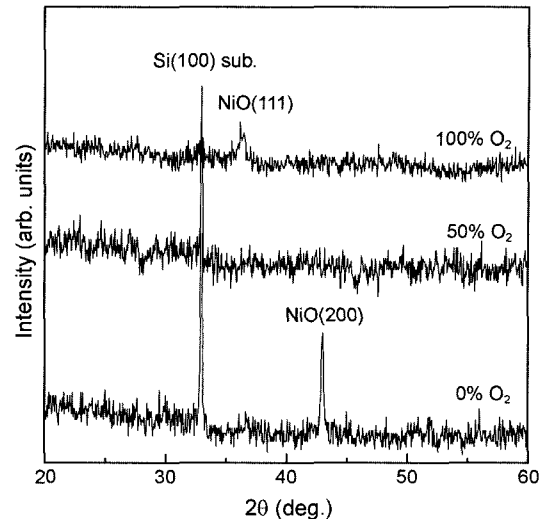


Fig. 1. XRD patterns of NiO thin films deposited with different flow ratios of O<sub>2</sub> to Ar.

혼합가스(50% Ar + 50% O<sub>2</sub>)에서 증착된 박막은 결정피크가 나타나지 않았다. Sato 등은<sup>3)</sup> O<sub>2</sub>를 20% 이상 함유한 Ar/O<sub>2</sub> 혼합가스에서 RF 마그네트론 스퍼터로 증착한 NiO 박막이 (111)과 (200)면의 약한 결정피크가 나타났다고 보고하고 있다.

일반적으로 산화물 박막의 우선 배향성은 기판에 의한 영향 및 표면에너지(surface energy)와 변형에너지(strain energy) 등에 의한 영향을 고려해 볼 수 있다. 본 연구에서 사용된 Si-wafer 기판의 경우, 기판표면에 비정질 산화층이 존재한다고 볼 때 기판에 의한 영향은 미미하다고 할 수 있으며, 또한 변형 에너지를 최소화하려는 경향은 막의 두께가 1~2 μm 또는 그 이상의 두께를 가지는 경우에 두드러진다고 볼 수 있으므로, 본 연구의 XRD 결과에서 나타난 스퍼터 가스의 산소 유량비에 따른 NiO 박막의 결정배향성 변화는, 박막형성 초기에 최소 표면에너지를 가지는 면으로 우선배향 하려는 진성 우선배향도(degree of intrinsic preferred orientation)에 의한 것으로 설명할 수 있다. 즉 막 형성초기에 불규칙한 방위를 가진 핵이 먼저 생성되어 성장하게 되는데, 이 때 최소 표면에너지를 가진 면은 그 성장속도가 다른 면에 비해 느리기 때문에 기판 표면에 평행한 면으로 성장하게 되고, 따라서 막은 최소 표면에너지를 가진 면으로 우선 배향될 가능성이 커지게 된다.

NaCl 구조의 이온결정인 NiO 경우에는, 원자결합의 방향성이 없고 O<sup>2-</sup>의 이온반경(0.140 nm)이 Ni<sup>2+</sup>(0.069 nm)보다 크기 때문에, NiO 막의 결정학적 방위는 O<sup>2-</sup> 이온의 우선 배열에 의해 정해될 것이다. NiO 결정구조에서 O<sup>2-</sup> 이온으로 이루어진 최밀충진면, 즉 최소 표면에너지를 가지는 면은 (111)면이므로 O<sup>2-</sup> 이온의 배열에 의해 결정방위가 정해지는 조건에서는 O<sup>2-</sup> 이온 층과 Ni<sup>2+</sup> 층

이 교대로 쌓이게 되어 박막은 (111)면이 우선 배향될 가능성이 크다. 즉, 스퍼터 가스가 100% O<sub>2</sub>인 경우, 타겟에서 스퍼터 된 산소 원자와 함께 플라즈마 분해(plasma decomposition) 등에 의해 생성된 산소 원자의 수가 타겟에서 스퍼터 된 니켈 원자의 수보다 훨씬 더 많게 되어 증착된 NiO 박막의 결정방위는 O<sup>2-</sup> 이온의 배열에 의해 결정해지는 (111)면의 우선 배향성을 가지는 것으로 생각된다.

한편 순수한 Ar (0% O<sub>2</sub>) 가스에서 스퍼터링한 경우, NiO 타겟으로부터 Ni 원자의 우선적인 스퍼터링(preferential sputtering)이 일어나게 되는데, 이는 산화물 타겟의 스퍼터링시 아르곤-금속원자의 에너지-전달 (energy-transfer) 효율이 아르곤-산소원자 간의 효율보다 크기 때문이다.<sup>11)</sup> Ar을 스퍼터 가스로 이용하여 증착한 NiO 박막의 전기적, 광학적 특성이 금속막(metallic film)적인 특성을 나타내는 것에서도 확인 할 수 있다.<sup>3)</sup> 더욱이 타겟에서 스퍼터 된 산소 원자 이외에는 플라즈마 분해 등에 의한 산소 원자가 존재하지 않게 되므로, 스퍼터 된 Ni<sup>2+</sup> 이온이나 NiO 이온보다 O<sup>2-</sup> 이온이 상대적으로 매우 부족한 조건이 형성되어, 결정성장 초기의 O<sup>2-</sup> 이온의 배열에 의한 (111)면의 우선 배향은 어렵게 될 것이다. 오히려 산화물 형태로 스퍼터 된 NiO 이온이나, Ni<sup>2+</sup>와 O<sup>2-</sup> 이온으로 이루어진 면의 성장에 의해서 박막형성 초기의 결정방위가 정해질 가능성이 크다. 즉, NaCl 구조의 NiO 결정에서 Ni<sup>2+</sup>와 O<sup>2-</sup> 두 이온으로 이루어진 면의 최밀충진면은 (100)면이므로, Ar 가스에서 증착된 NiO 박막이 (100)면의 우선 배향성을 보이는 것으로 판단된다.

Ar (0% O<sub>2</sub>), Ar/O<sub>2</sub> 혼합가스(50% Ar + 50% O<sub>2</sub>) 및 100% O<sub>2</sub> 가스에서 각각 30분간 증착한 NiO 박막의 두께는 각각 90 nm, 34 nm, 37 nm로 Ar을 스퍼터 가스로 사용한 경우에 증착속도가 가장 컸으며, O<sub>2</sub> 유량비가 50%,

100%일 때 증착속도가 아르곤에서 증착된 경우에 비해 약 2/5 정도로 감소하였다. 이는 산소에 비해 더 무거운 아르곤이 운동량-전달(momentum transfer) 프로세스가 산소보다 효율적이기 때문으로,<sup>12)</sup> 일반적으로 가벼운 가스인 산소나 질소를 스퍼터 가스로 사용했을 때보다 아르곤을 사용했을 때 증착속도가 더 크게 된다. 이러한 스퍼터 가스에 따른 증착속도의 차이는 막의 표면 형상의 변화와도 관련 지어 생각할 수 있다. Fig. 2에 NiO 박막 표면과 단면의 SEM 사진을 나타내었다. 산소 유량비에 관계없이 모든 박막이 표면에 수직인 방향의 주상(columnar) 구조를 보이고 있으나, 막 표면구조는 Ar/O<sub>2</sub> 혼합가스 및 O<sub>2</sub> 가스에서 증착된 막의 경우 매우 작은 입자들로 구성된 치밀하고 균일한 표면 구조를 하고 있는데 비해, Ar 가스에서 증착된 막은 입자가 크고 거친 표면 구조를 하고 있다. NiO 박막의 좀더 자세한 표면형상과 거칠기의 변화를 조사하기 위하여 AFM(Atomic Force Microscopy)으로 표면의 미세구조와 표면 거칠기를 분석하였으며, Fig. 3에 박막의 표면과 단면 형상 및 AFM 스캔(0.5 × 0.5 μm<sup>2</sup>)으로부터 얻어진 RMS(Root Mean Square) 거칠기 값을 나타내었다. Ar/O<sub>2</sub> 혼합가스 및 O<sub>2</sub> 가스에서 증착된 막은 미세입자로 구성된 매우 균일한 입자성장 형태를 보이고 있으며, RMS 거칠기 값 또한 각각 0.64 nm, 0.47 nm로 매우 평탄한 표면구조를 가지고 있다. 반면에 Ar을 스퍼터 가스로 사용한 경우, 결정 입자 크기가 크고 불균일할 뿐만 아니라 일부 입자들의 과대성장이 일어나 매우 거친 표면 상태를 보이고 있으며, RMS 거칠기 값은 1.99 nm로 증가하고 있다. 이러한 NiO 박막의 표면 형상과 거칠기의 변화는 스퍼터 가스의 산소 유량비가 박막의 입자성장 형태에 크게 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

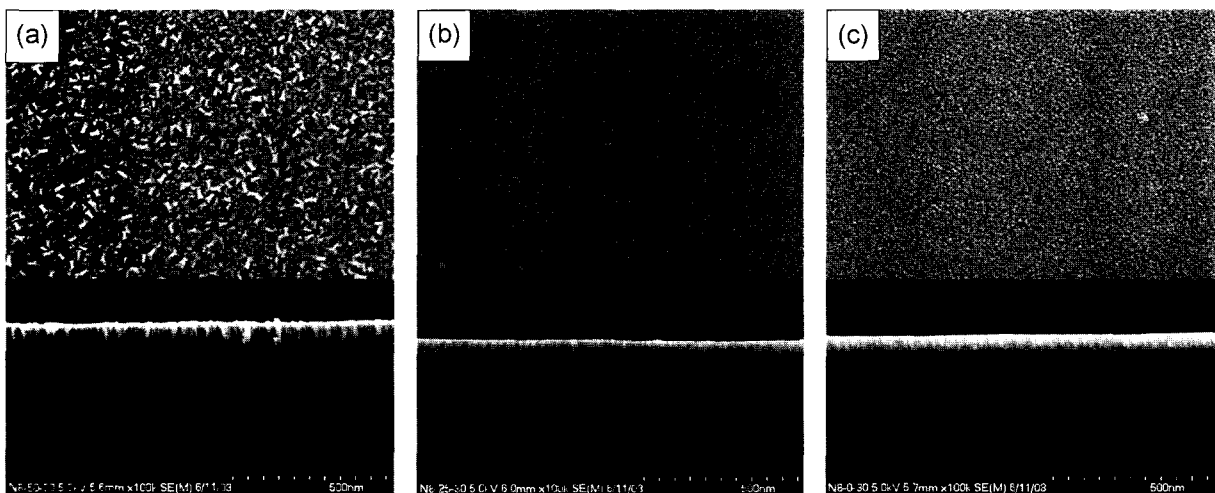


Fig. 2. Top surface and cross-sectional images of NiO thin films deposited in (a) Ar (0% O<sub>2</sub>), (b) Ar/O<sub>2</sub> mixture (50% Ar + 50% O<sub>2</sub>), and (c) 100% O<sub>2</sub>.

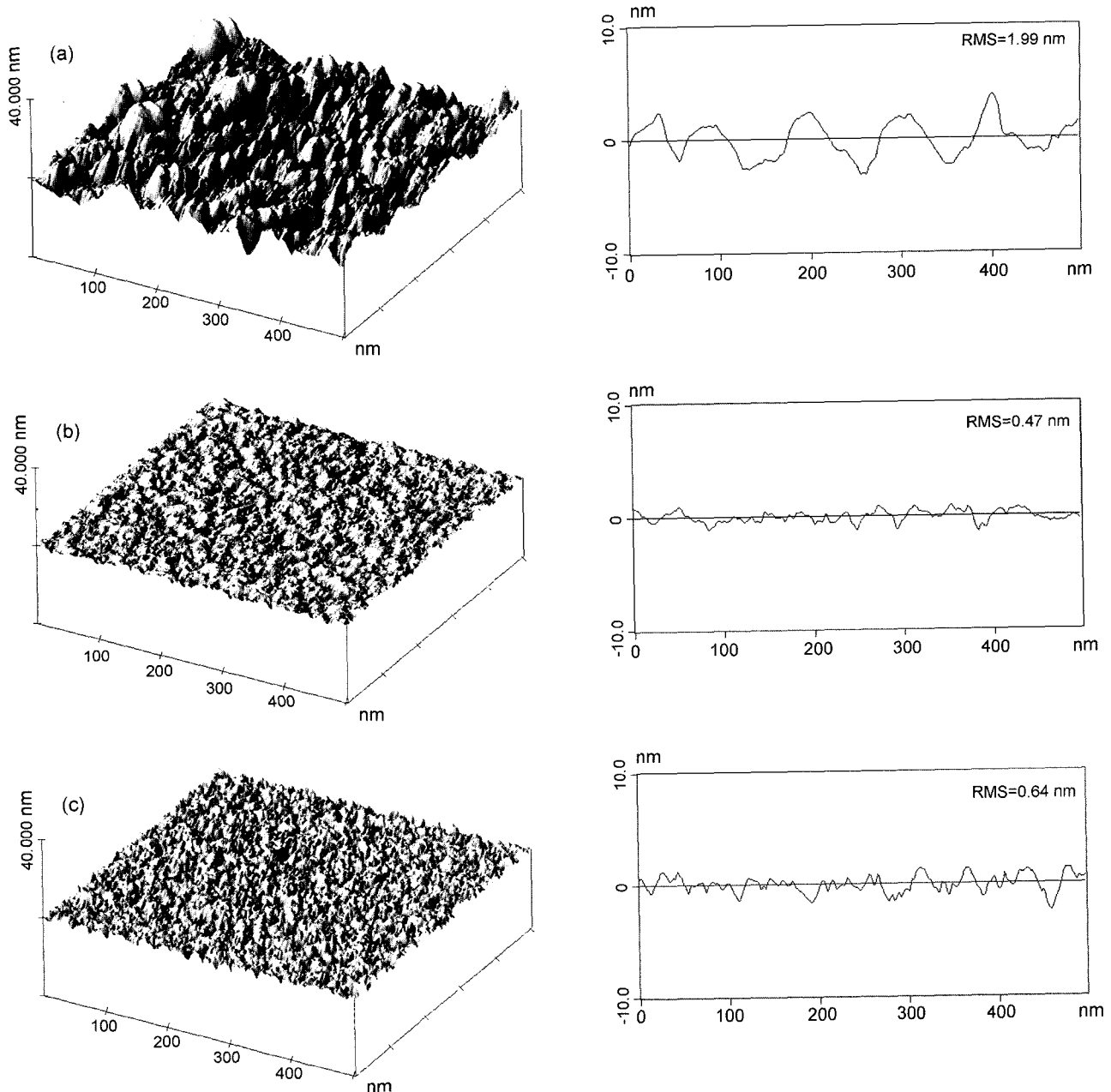


Fig. 3. AFM images ( $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$ ) and cross-sectional profiles of NiO thin films deposited in (a) Ar (0%  $\text{O}_2$ ), (b) Ar/ $\text{O}_2$  mixture (50% Ar + 50%  $\text{O}_2$ ), and (c) 100%  $\text{O}_2$ .

#### 4. 결 론

NiO 산화물 타겟을 장착한 RF 마그네트론 스퍼터로 Si(100) 기판 위에 상온에서 증착한 NiO 박막의 결정성과 우선 배향성은, 스퍼터 가스의 산소 유량비에 따라 각각 다르게 나타났다. Ar 가스에서 증착된 NiO 박막의 경우 비교적 결정성이 좋은 (100)면이 우선 배향된 결정구조를 나타내었으나,  $\text{O}_2$  분위기에서 증착된 박막의 경우에는 (111)면이 우선 배향성을 보였다. 그러나 Ar/ $\text{O}_2$  혼합가스

에서 증착된 박막은 결정피크가 나타나지 않은 비정질 상태를 보였다.

또한 스퍼터 가스의 산소 유량비에 따라 NiO 박막의 표면 구조와 거칠기가 다른 형상을 나타냈다. Ar/ $\text{O}_2$  혼합 가스 및  $\text{O}_2$  가스에서 증착된 막은 매우 균일한 입자성장 형태를 보였으며, RMS 거칠기 값은 각각 0.64 nm, 0.47 nm였다. 반면에 Ar을 스퍼터 가스로 사용한 경우, NiO 박막의 결정 입자 크기가 매우 불균일할 뿐만 아니라 일부 입자들의 과대성장이 일어나 매우 거친 표면 구조를

가지고 있었으며, RMS 거칠기 값 또한 1.99 nm로 증가하였다.

### 감사의 글

본 연구는 2002년도 학술진흥재단의 지원에 의하여 수행되었으며(KRF-2002-005-D00012), 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. E. Antolini, "Sintering of  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  Solid-Solutions at  $1200^\circ\text{C}$ ," *J. Mater. Sci.*, **27** 3335-40 (1992).
2. M. J. Carey and A. E. Berkowitz, "CoO-NiO Superlattices: Interlayer Interactions and Exchange Anisotropy with  $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ ," *J. Appl. Phys.*, **73** 6892-97 (1993).
3. H. Sato, T. Minami, S. Takata, and T. Yamada, "Transparent Conducting *p*-Type NiO Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, **236** 27-31 (1993).
4. S. Yamada, T. Yoshioka, M. Miyashita, K. Urabe, and M. Kitao, "Electrochromic Properties of Sputtered Nickel-Oxide Films," *J. Appl. Phys.*, **63** 2116-19 (1988).
5. K. Yoshimura, T. Miki, and S. Tanemura, "Nickel Oxide Electrochromic Thin Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** 2440-46 (1995).
6. H. Kumagai, M. Matsumoto, K. Toyoda, and M. Obara, "Preparation and Characteristics of Nickel Oxide Thin Films by Controlled Growth with Sequential Surface Chemical Reaction," *J. Mater. Sci. Lett.*, **15** 1081-83 (1996).
7. A. B. Berzin, C. W. Yuan, and A. L. Delozanne, " $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  Thin Films Grown on Sapphire with Epitaxial MgO Buffer Layers," *Appl. Phys. Lett.*, **57** 90-2 (1990).
8. P. Lunkenheimer, A. Loidl, C. R. Ottermann, and K. Bange, "Correlated Barrier Hopping in NiO Films," *Phys. Rev. B*, **44** 5927-30 (1991).
9. E. Fujii, A. Tomazawa, S. Fujii, H. Torii, M. Hattori, and R. Takayama, "NaCl-Type Oxide Films Prepared by Plasma-Enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** L1448-50 (1993).
10. A. J. Varkey and A. F. Fort, "Solution Growth Technique for Deposition of Nickel Oxide Thin Films," *Thin Solid Films*, **235** 47-50 (1993).
11. H. F. Winters and P. Sigmund, "Sputtering of Chemisorbed Gas (Nitrogen on Tungsten) by Low-Energy Ions," *J. Appl. Phys.*, **45** 4760-66 (1974).
12. D. R. James, "Optical Thin Films," User Handbook, 28, SPIE, Washington, 1987.