

플라즈마 가스와 RF 파워에 따른 NiO 박막의 우선배향성 및 표면형상 변화

류현욱·최광표·노효섭*·박용주*·권 용*·박진성*[†]
조선대학교 에너지자원신기술 연구소
*조선대학교 신소재 공학과

The Evolution of Preferred Orientation and Morphology of NiO Thin Films under Variation of Plasma gas and RF Sputtering Power

Hyun-Wook Ryu, Gwang-Pyo Choi, Whyo-Sup Noh*, Yong-Ju Park*,
Yong Kwon* and Jin-Seong Park*[†]

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

*Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University

(2003년 10월 21일 받음, 2004년 1월 14일 최종수정본 받음)

Abstract Nickel oxide (NiO) thin films were deposited on Si(100) substrates at room temperature by RF magnetron sputtering from a NiO target. The effects of plasma gas and RF power on the crystallographic orientation and surface morphology of the NiO films were investigated. X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and atomic force microscopy (AFM) were employed to characterize the deposited film. It was found that the type of plasma gases affected the crystallographic orientation, deposition rate, surface morphology, and crystallinity of NiO films. Highly crystalline NiO films with (100) orientation were obtained when it was deposited under Ar atmosphere. On the other hand, (111)-oriented NiO films with poor crystallinity were deposited in O₂. Also, the increase in RF power resulted in not only higher deposition rate, larger grain size, and rougher surface but also higher crystallinity of NiO films.

Key words NiO thin film, preferred orientation, magnetron sputtering, surface morphology, AFM

1. 서 론

산화니켈(NiO)은 전하 나르개(carrier)의 이동도가 아주 작은 ($10^{-3}\sim 10^{-6}\text{cm}^2/\text{Vsec}$) 대표적인 3d 전이금속 산화물로서, 보통 금속결합의 비화학양론성(Ni_{1-x}O)을 가지는 p-형 반도체 산화물로 잘 알려져 있다.¹⁾ 특히 NiO 박막은 자기적, 전기적 및 광학적 특성뿐만 아니라 화학적 안정성이 뛰어나, 최근 들어 전지의 전극(battery electrodes),²⁾ 전기변색 박막(electrochromic thin film),³⁻⁸⁾ 기능성 센서막(functional sensor layer),⁹⁾ 자기저항 헤드(head)나 스핀밸브(spin valve)의 바이어스용 박막(biasing layers),¹⁰⁻¹⁷⁾ 및 p-형 투명전도막,¹⁸⁻²⁰⁾ 등의 다양한 분야의 응용에 많은 관심을 끌고 있다. 또한 (100) 및 (111)면으로 우선 배향된 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 완

충층(buffer layer)으로 이용이 기대되고 있다.^{21,22)} 따라서 NiO 박막이 buffer layer로 이용되기 위해서는 막의 결정학적 방위와 표면 거칠기의 제어가 매우 중요하다고 할 수 있다.

NiO 박막의 제조는 주로 스퍼터링법,^{3,6,8,13-16,18,23)} 전자빔(electron beam) 증착법,²⁴⁾ PLD(pulsed-laser deposition)법,⁴⁾ 분무 열분해법,¹⁹⁾ MOCVD(metal-organic chemical vapor deposition)법,^{5,11,25)} 및 졸-겔법²⁶⁾ 등이 이용되고 있다. 이 중에서 스퍼터링법이 증착온도가 비교적 낮고 표면이 균질하고 치밀한 막을 얻을 수 있다는 장점에 널리 이용되고 있으나, 보고된 대부분의 NiO 박막은 비정질 박막이거나 불규칙한 결정방위를 가진 다결정질 박막으로 증착공정 특히, 플라즈마 가스에 따른 NiO 박막의 결정학적 방위에 대한 연구는 거의 보고되지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 NiO 산화물 타겟을 이용한 고주파 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 상온에서 Si(100) 기판 위에 NiO 박막을 제조하였으며, 증착시 플라즈마 가스 및 RF 파워의 공정조건이 NiO 박막의 결정성과 우선배향성 및 표면형상에 미치는 영향을 조사하였다.

[†]E-Mail : jsepark@chosun.ac.kr

2. 실험 방법

NiO 박막을 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 Si(100) 기판 위에 증착 시켰으며, 플라즈마 가스로는 Ar 및 O₂ 를 각각 사용하였다. 기판은 아세톤-메탄올-에탄올-증류수 순으로 세척하여 사용하였다. 박막 증착시 RF 파워는 40-100 W(1.97-4.94 W/cm²)로 변화시켰으며, RF 주파수는 13.56 MHz였다. 타겟은 NiO 분말(>99.9%, Aldrich Co.)을 성형하여 소결한 직경 2 in 크기의 산화물 타겟을 사용하였으며, 타겟과 기판과의 거리는 약 10 cm, 타겟 축과 기판과의 입사각은 약 50°(off-axis)였다. 플라즈마 가스 주입전의 스퍼터 챔버의 진공도는 3 × 10⁻⁶ Torr 이하로, 증착시 진공도는 5 mTorr를 유지하였으며, 플라즈마 가스의 총 유량은 50 sccm으로 유지하였다. 타겟 표면의 불순물 제거를 위하여 Ar 가스 하에서 30분간 pre-sputtering 한 후 증착하였으며, 막 두께의 균질도 향상을 위해 증착시 기판을 25 rpm으로 회전시키고, 상온에서 증착하였다.

X-선 회절분절기(Rigaku D/Max 3C, CuKα=1.5405Å)를 사용하여 박막의 결정성 및 결정구조를 분석하였으며, 박막의 두께는 spectroscopic ellipsometry (J.A. Woollam Co., M-2000V)를 사용하여 측정하였다. 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

Si(100) 기판 위에 증착된 NiO 박막의 결정상 형성여부와 우선배향성을 X-선 회절 분석(XRD)을 통하여 확인하였다. Fig. 1(a)와 (b)는 각각 순수한 Ar과 O₂ 가스에서 30분간 증착한 박막의 RF 파워에 따른 XRD 결과이다. 순수한 Ar 가스에서 증착된 박막의 경우에는 (200) 피크만이 확인되고 있으며, RF 파워가 증가함에 따라 (200) 피크의 강도가 급격히 증가하여 80 W 이상에서는 매우 좁고 강한 (200) 피크를 형성하고 있다. 이는 Ar 가스에서 증착된 NiO 박막이 결정성(crystallinity)이 우수한 (100)면으로 우선배향된 결정구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 반면에 순수한 O₂ 분위기에서 증착된 NiO 박막은 (111) 피크만이 나타났으며, 60 W에서부터 매우 약한 (111) 피크가 나타나 RF 파워가 증가함에 따라 피크 강도도 증가하고 있지만 그 증가폭은 크지 않았다. 이는 Ar 가스에서 증착된 박막과는 달리, O₂ 가스에서 증착된 NiO 박막은 비교적 낮은 결정성을 가진 (111)면으로 우선배향된 박막으로 RF 파워밀도 2.96 W/cm² 이상에서 결정상이 생성되는 것을 알 수 있다. Fig. 2에 RF 파워에 따른 NiO 박막의 증착속도 변화를 나타내었다. 플라즈마 가스가 Ar인 경우 증착속도는 파워의 증가에 비례하여 급격히 증가하고 있으나, O₂를 플라즈마 가스로 이용한 경우의 박막 증착속도는 매우 서서히 증

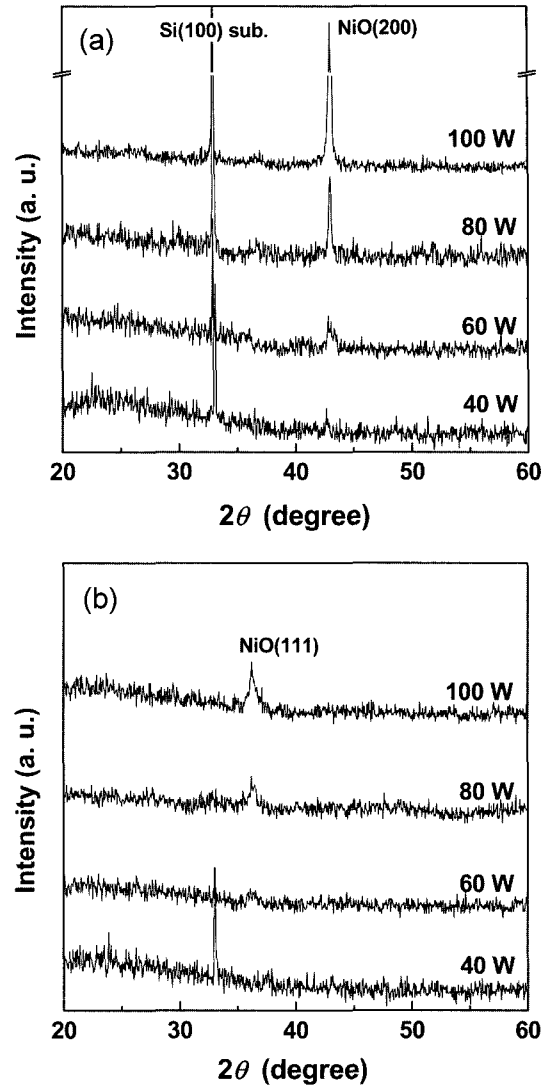


Fig. 1. XRD patterns of NiO thin films deposited at various RF power in (a) Ar and (b) O₂.

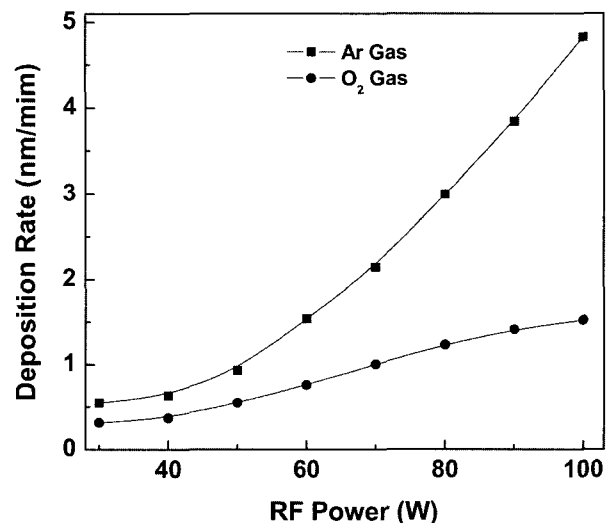


Fig. 2. Variation in the deposition rate of NiO thin films with the change in RF power.

가하고 있다. 이는 산소에 비해 더 무거운 아르곤이 운동량-전달 (momentum transfer) 프로세스가 산소보다 더 효율적이기 때문으로,²⁷⁾ 일반적으로 가벼운 가스인 산소나 질소를 플라즈마 가스로 사용했을 때보다 Ar을 사용했을 때 증착속도가 더 크게 된다. 이러한 플라즈마 가스에 따른 증착속도의 차이는 각각 Ar과 O₂에서 증착한 박막의 스퍼터 파워증가에 따른 XRD 피크강도의 증가와 매우 유사한 양상을 보이고 있어, XRD 피크강도의 증가는 주로 박막의 증착속도 증가에 따른 두께증가에 기인한 것으로 판단된다.

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 플라즈마 가스에 따른 NiO 박막의 우선 배향성과 결정방위의 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 기판표면에 평행한 면으로 성장하게 되고, 따라서 막은 최소 표면에너지를 가진 면으로 우선 배향될 가능성이 커지게 된다.

NaCl 구조의 이온결정인 NiO 경우에는, 원자결합의 방향성이 없고 O²⁻의 이온반경(0.140 nm)이 Ni²⁺(0.069 nm) 보다 크기 때문에, NiO막의 결정학적 방위는 O²⁻이온의 우선 배열에 의해 정해질 것이다. NiO 결정구조에서 O²⁻이온으로 이루어진 최밀충진면, 즉 최소 표면에너지를 가지는 면은 (111)면이므로 (Fig. 3(a)), O²⁻이온의 배열에 의해 결정방위가 정해지는 조건에서는 O²⁻이온 층과 Ni²⁺ 층이 교대로 쌓이게 되어 박막은 (111)면이 우선 배향될 가능성이 크다. 따라서 플라즈마 가스가 O₂인 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 O²⁻이온의 배열에 의해 정해지는 (111)면의 우선 배향성을 가지는 것으로 생각된다.

반면에 Ar 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 때문으로,²⁸⁾ Ar을 스퍼터 가스로 이용하여 증착한 NiO 박막의 전기적, 광학적 특성이 금속막(metallic film)적인 특성을 나타내는 것

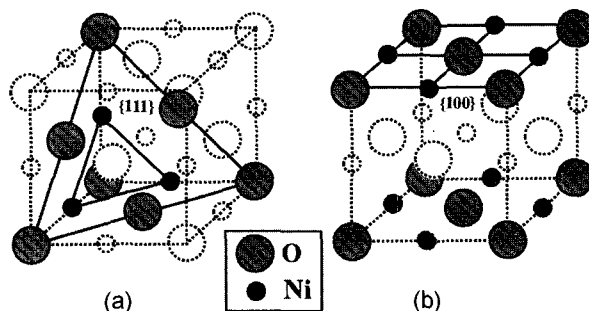


Fig. 3. Schematic representation of the NiO unit cell highlighting the (a) {111} planes and (b) {100} planes.

에서도 확인 할 수 있다.⁵⁾ 더욱이 타겟에서 스퍼터 된 산소 원자 이외에는 플라즈마 분해 등에 의한 산소 원자가 존재하지 않게 되므로, 스퍼터 된 Ni²⁺ 이온이나 NiO 이온보다 O²⁻이온이 상대적으로 매우 부족한 조건이 형성되어, 결정성장 초기에 O²⁻이온의 배열에 의한 (111)면의 우선배향이 형성됐다고 하더라도 지속적으로 O²⁻이온 층과 Ni²⁺ 층이 교대로 형성되는 (111)면의 성장은 어렵게 될 것이다. 오히려 산화물 형태로 스퍼터 된 NiO 이온이나, Ni²⁺와 O²⁻이온으로 이루어진 면의 성장에 의해 박막의 결정방위가 정해질 가능성이 크다. 즉, NaCl 구조의 NiO 결정에서 Ni²⁺와 O²⁻ 두이온으로 이루어진 면의 최밀충진면은 (100)면이므로 (Fig. 3(b)), Ar 가스에서 증착된 NiO 박막이 (100)면의 우선 배향성을 보이는 것으로 판단된다.

플라즈마 가스와 RF 파워의 변화에 따른 NiO 박막의 표면형상과 거칠기의 변화를 조사하기 위해 AFM (atomic force microscopy)으로 표면의 미세구조((0.5×0.5 μm²)와 표면 거칠기를 분석하였다. Fig. 4에 Ar을 플라즈마 가스로 사용하여, (100)면으로 우선 성장된 NiO 박막의 표면형상을 나타내었다. RF 파워 40 W에서 증착한 박막은 원형 형태의 비교적 균일한 입자로 이루어진 표면형상을 보이고 있으나, 파워가 증가함에 따라 입자크기가 불균일해지고 입자성장이 증가하여 박막의 표면 거칠기가 급격히 증가하고 있다. 이는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 Ar을 플라즈마 가스로 사용한 경우, RF 파워의 증가에 비례하여 증착속도도 직선적으로 증가하기 때문에 기판 표면의 NiO 원자들이 충분히 확산·재분배되기 전에 새롭게 스퍼터링된 원자들이 그 위에 계속적으로 증착되어 주로 기판 표면에 수직방향으로 입자성장이 일어나기 때문으로 생각할 수 있다. 반면에 Fig. 5에 나타난 O₂에서 증착된 NiO 박막의 표면형상은 Ar에서 증착된 경우에 비해 입자크기도 매우 작고 균일하며, RF 파워 증가에 따른 입자성장이 크게 일어나지 않고 있다. Fig. 6에 AFM 스캔 (0.5×0.5 μm²)으로부터 얻어진 RMS(root mean square) 거칠기를 박막두께의 함수로 나타내었다. 플라즈마 가스가 Ar인 박막은 두께 즉 파워가 증가함에 따라 표면 거칠기가 급속히 증가하고 있는 반면에, O₂ 가스에서 증착된 박막은 두께 증가에 따라 크게 증가하

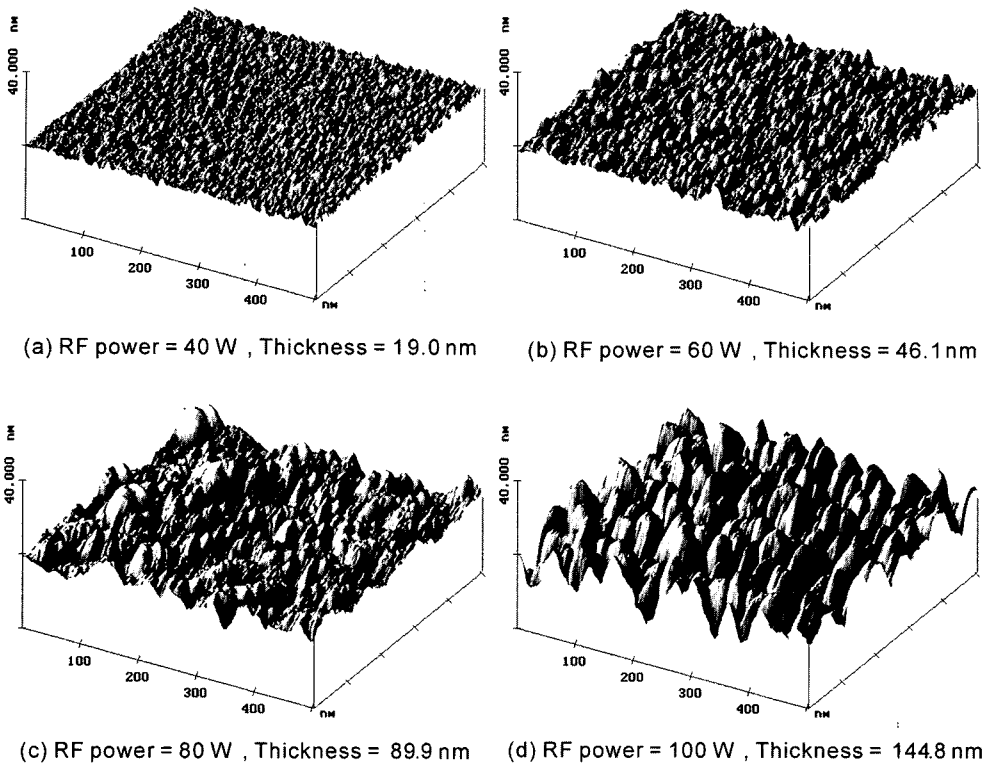


Fig. 4. AFM images ($0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$) of the NiO thin films deposited in Ar at various RF power.

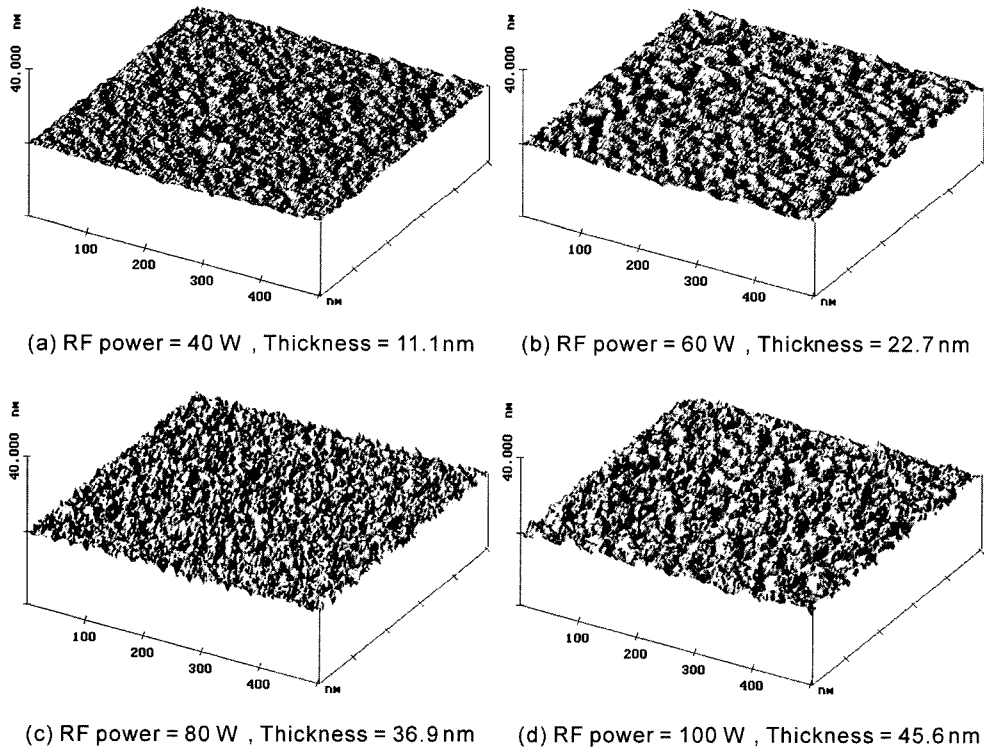


Fig. 5. AFM images ($0.5 \times 0.5 \mu\text{m}^2$) of the NiO thin films deposited in O_2 at various RF power.

지 않고 있으며 두께가 약 45 nm (RF 파워=100 W)에서 RMS 값이 오히려 약간 감소하고 있어 파워가 증가함에 따라 입자의 횡적성장(lateral growth)이 주로 일어났음을

알 수 있다. 또한 동일한 두께 영역에서도 Ar을 플라즈마 가스로 이용하여 증착한 NiO 박막의 표면 거칠기가 더 큰 값을 나타내고 있어, 플라즈마 가스가 박막의 증

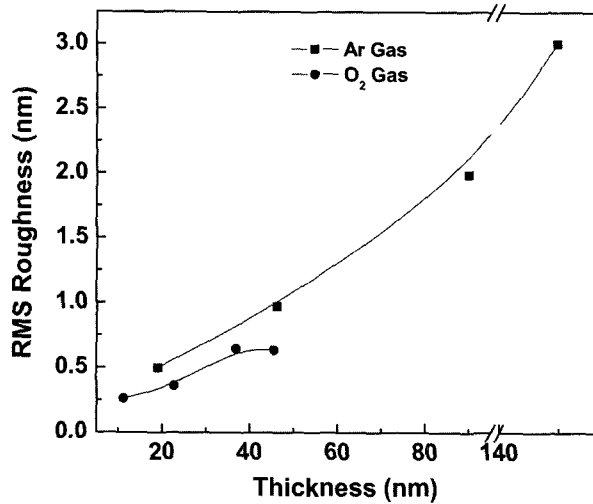


Fig. 6. Evolution of surface roughness of NiO thin films with the change in film thickness.

착속도 뿐만 아니라 표면형상 및 거칠기에도 큰 영향을 미치고 있음을 나타내고 있다.

4. 결 론

NiO 산화물 타겟을 장착한 off-axis RF 마그네트론 스퍼터로 Si(100) 기판 위에 상온에서 증착한 NiO 박막의 결정성과 우선 배향성은, 플라즈마 가스에 따라 각각 다르게 나타났다. Ar 가스에서 증착된 NiO 박막의 경우 비교적 결정성이 좋은 (100)면이 우선 배향된 결정구조를 나타내었으나, O₂ 분위기에서 증착된 박막의 경우에는 (111)면 우선 배향성을 보였다. NiO 박막의 표면 형상 및 거칠기 역시, 플라즈마 가스와 RF 파워에 따라 다른 양상을 보였다. O₂ 가스에서 증착된 박막은 RF 파워가 증가함에 따라 매우 균일한 입자성장 형태를 보였으며 RMS 거칠기의 변화도 크지 않았으나, Ar을 플라즈마 가스로 사용한 경우에는 파워가 증가함에 따라 입자크기가 불균일해지고 입자성장이 증가하여 박막의 표면 거칠기가 급격히 증가하였다. 따라서 플라즈마 가스가 증착된 NiO 박막의 결정학적 방위 및 입자성장 형태에 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- Z. M. Jarzelski, *Oxide Semiconductors*, pp. 53-139, Pergamon Press, Oxford, England, (1973).
- C. A. Vincent, F. Bonino, M. Lazzari and B. Scrosati, *Modern Batteries*, pp. 34-36, Edward Arnold, London,

- England, (1987).
- S. Yamada, T. Yoshioka, M. Miyashita, K. Urabe and M. Kitao, *J. Appl. Phys.*, **63**, 2116 (1988).
- J. Scarminio, A. Urbano, B. J. Grades and A. Gorenstein, *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, 562 (1992).
- T. Maruyama and S. Arai, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **30**, 257 (1993).
- K. Yoshimura, T. Mikim and S. Tanemura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 2440 (1995).
- Y. Sato, S. Tamura and K. Murai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 6275 (1996).
- E. L. miller and R. E. Rocheleau, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1995 (1997).
- H. Kumagai, M. Matsumoto, K. Toyoda and M. Obara, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 1081 (1996).
- T. C. Anthony, J. A. Brug and S. Zhang, *IEEE Trans. Magn.*, **30**, 3819 (1994).
- C. Lai, H. Matsuyama, R. L. White and T. C. Anthony, *IEEE Trans. Magn.*, **31**, 2609 (1995).
- R. Nakatani, K. Hoshino, H. Hoshiya and Y. Sugita, *Mater. Trans. JIM*, **37**, 1710 (1996).
- S. S. Lee, D. G. Hwang, C. M. Park, K. A. Lee, M. Y. Kim and J. R. Rhee, *IEEE Trans. Magn.*, **32**, 3416 (1996).
- S. S. Lee, D. G. Hwang, C. M. Park, K. A. Lee and J. R. Rhee, *J. Appl. Phys.*, **81**, 5298 (1997).
- C. Lai, T. J. Regan, R. L. White and T. C. Anthony, *J. Appl. Phys.*, **81**, 3989 (1997).
- D. H. Han, J. G. Zhu and J. H. Judy, *J. Appl. Phys.*, **81**, 4996 (1997).
- C. Lai, W. E. Bailey, R. L. White and T. C. Anthony, *J. Appl. Phys.*, **81**, 4990 (1997).
- H. Sato, T. Minami, S. Takata and T. Yamada, *Thin Solid Films*, **236**, 27 (1993).
- P. Puspharajah, S. Radhakrishna and A. K. Arof, *J. Mater. Sci.*, **32**, 3001 (1997).
- Y. Tasaka, H. Kuroda, M. Tanaka and S. Usami, *Thin Solid Films*, **281-282**, 441 (1996).
- A. B. Berzin, C. W. Yuan and A. L. De lozanne, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 90 (1990).
- D. L. Schulz, P. A. Parilla, H. Gopaldaswamy, A. Swartzlander, A. Duda, R. D. Blaugher and D. S. Ginley, *Mater. Res. Bull.*, **30**, 689 (1995).
- Y. M. Lu, W. S. Hwang and J. S. Yang, *Surface and Coatings Technology*, **155**, 231 (2002).
- P. Lunkenheimer, A. Loidl, C. R. Ottermann and K. Bange, *Phys. Rev., B*, **44**, 5927 (1991).
- E. Fujii, A. Tomazawa, S. Fujii, H. Torii, M. Hattori and R. Takayama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L1448 (1993).
- A. J. Varkey and A. F. Fort, *Thin Solid Films*, **235**, 47 (1993).
- D. R. James, *Optical thin films*, p.28, SPIE, Washington, (1987).
- H. F. Winters and P. Sigmund, *J. Appl. Phys.*, **45**, 4760 (1974).