

Frequency Characteristics of Li Doped ZnO Thin Film Resonator by Annealing Temperatures

Eung-Kwon Kim and Young-Sung Kim*[†]

Department of Information and Communication, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

*Advanced Material Process of Information Technology, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received April 21, 2006; Accepted July 18, 2006)

열처리 온도에 따른 Li 도펀트 ZnO 박막형 공진기의 주파수 특성

김응권 · 김용성*[†]

성균관대학교 전자전기 및 컴퓨터공학과

*성균관대학교 정보통신용 신기능성 소재 및 공정연구센터

(2006년 4월 21일 접수; 2006년 7월 18일 승인)

ABSTRACT

In order to study the influence of post-annealing treatment on the frequency characteristics of the Li doped ZnO(Li:ZnO) FBAR(Film Bulk Acoustic Resonator) device, we investigated the material and electrical properties of Li:ZnO films in the annealing temperature range from 300 to 500°C. In our samples, as annealing temperature was increased, Li:ZnO films showed the improvement of high c-axis orientation and resistance value with relieved stress and low surface roughness. In addition to, the return loss in the frequency property of fabricated FBAR was improved by annealing treatment from 24.9 to 29.8 dB. From experimental results, the optimum post-annealing temperature for FBAR is 500°C and it can obtain excellent Li:ZnO FBAR performance with stronger c-axis orientation, smoother surface, relieved stress, and lower loss factor.

Key words : FBAR, Li-doped ZnO, Annealing temperature, Return loss

1. 서 론

최근에 표면탄성과 SAW(Surface Acoustic Wave)를 이용한 공진기의 선폭 제한 및 큰 반사손실의 단점을 극복한 소자로서 두께모드 진동을 이용한 FBAR(Film Bulk Acoustic Resonator)이 연구되고 있다. FBAR 소자는 MIM(Metal-Insulator-Metal)의 간단한 구조를 이용하여 전극, 두께, 압전 면적의 변화에 따라 패턴 제한 없이 소형화시킬 수 있고 원하는 공진 주파수를 변화시킬 수 있는 장점을 가지고 있어 핸드폰 단말기의 대역필터(band pass filter)로서 적용되어 왔다.

FBAR 필터는 단일 공진기의 우수한 압전재료 및 전기적 특성을 가지는 것으로 여러 개를 조합하기 때문에 단일 공진기의 특성이 전체 필터 특성에 많은 영향을 가지게 된다. 따라서 이들의 performance를 향상시키기 위해서는 압전재료인 ZnO 박막의 우수한 결정 배향성과 높은 비저항($10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상)특성이 필수적이다. 그러나 순수 ZnO 박막은 n형 반도체 성질을 보이기 때문에 이의는

대조적으로 비저항이 높고 결정 반가폭이 3° 이하인 양질의 ZnO 박막 특성을 나타내기 위해 최적의 공정조건 뿐만 아니라 Li를 미량 첨가하여 전자받개(electron acceptor) 역할을 함으로써 전자를 포획하여 박막의 비저항 및 결정 배향성을 향상시킬 수가 있다.¹⁾ 또한 결정성을 향상시키는 다른 방법은 후 열처리를 수행함으로써 얻을 수 있는데 최적의 열처리 효과는 박막 내의 결함과 응력을 완화시키고, 결정성을 향상시키는데 기여되는 것으로 알려져 있다.²⁾ 그러나 이들 최적의 열처리 온도에 따른 박막의 결정성 및 전기적 특성 향상에 따른 소자로서의 performance에 대한 관계를 논의된 것은 없었으며 단지 재료적 특성 향상의 보고만으로 현재 국한되어져 왔다.

본 연구에서는 기판 위에 Li:ZnO 박막을 성장시킨 후 300~500°C 구간에서 열처리를 실시함으로써 최적화 조건을 확립하고 이에 따른 결정성과 구조적, 전기적 특성을 검토한 후 최종적으로 FBAR 소자를 구현하여 열처리와 주파수 특성의 변화에 대하여 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

FBAR 소자를 제작하기 위한 공정은 Fig. 1과 같다. FBAR 제작 순서는 두께 500 μm 의 양면 폴리싱 실리콘

[†]Corresponding author : Young-Sung Kim

E-mail : youngsk@skku.edu

Tel : +82-31-299-6702 Fax : +82-31-299-5644

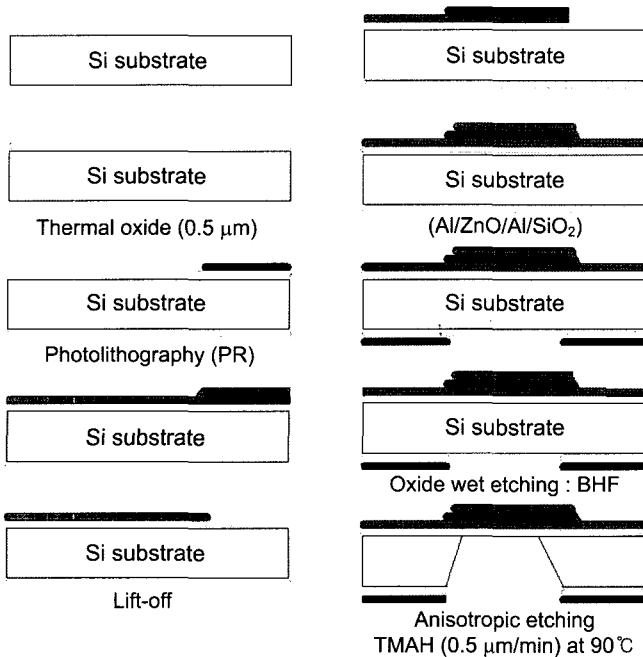


Fig. 1. The schematic diagram of single FBAR fabrication processing.

기판을 유기물 세척 공정으로 오염을 제거한 후 산소분위기의 전기로를 이용하여 열 산화막(thermal oxidation film)을 $0.5\ \mu\text{m}$ 두께로 성장하였고 스펀 코터를 이용하여 포지티브 레지스트(Positive resist : PR/AZ 1512) 용액을 도포한 후 100°C 에서 60초 동안 약한 경화(soft baking)를 시킨 후 포토 리소그래피 공정(Photolithography)을 수행하였다. 이때 포토 리소그래피 공정조건은 15초 동안 제작된 크롬 마스크 패턴으로 노광한 후 알루미늄 전극을 증발기(evaporator)를 이용하여 선정된 두께로 증착하였고 리프트 오프(lift-off)공정을 수행하여 설계된 알루미늄 전극만을 구현하였다. 다음공정으로 Li:ZnO 압전층을 열처리 온도에 따라 스퍼터링 장비를 이용하여 각 샘플을 증착하였다. 이때 증착 전의 공정은 각각의 포토 리소그래피와 리프트 오프 공정을 반복 수행한다. 상부전극은 고주파 측정을 위하여 GSG(Ground-Signal-Ground)로 3단자를 제작하였고 각 단자간의 간격은 $100\ \mu\text{m}$ 로 고정하였다. 최종적인 실리콘 웨이퍼를 에칭하는데 있어 상부의 에칭액으로부터 피해를 줄이기 위하여 에폭시 수지를 이용하여 보호하고 측면은 테프론 테이프를 이용하여 완벽하게 차단하였다. 하부 층에 SiO_2 박막은 불산용액(17:1)을 이용하여 에칭을 수행한 후 실리콘 막은 25 wt%의 TMAH 용액을 이용하여 후면 에칭을 하였다. 또한 Li:ZnO 박막의 증착조건은 Table 1과 같다.

증착된 ZnO 박막의 결정구조와 미세조직의 분석을 위해 XRD(X-Ray Diffractometer)를 이용하였고 박막의 표면 형상을 관찰하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscopy)

Table 1. Deposition Condition for the Li:ZnO Thin Films

Parameter	Value
Target	Li 1.25 at% doped ZnO Asymmetric bipolar pulse DC Power : 200 W
Power mode	Frequency : 30 kHz Positive duty : 15% Negative duty : 35%
Base pressure	6×10^{-4} Pa
Deposition pressure	0.6 Pa
Sputtering gas	Ar-10 sccm, O_2 -10 sccm
Substrate temperature	25°C
Substrate distance	60 mm
Thickness	1 μm
Annealing temperature	300, 400, 500°C in O_2 ambient

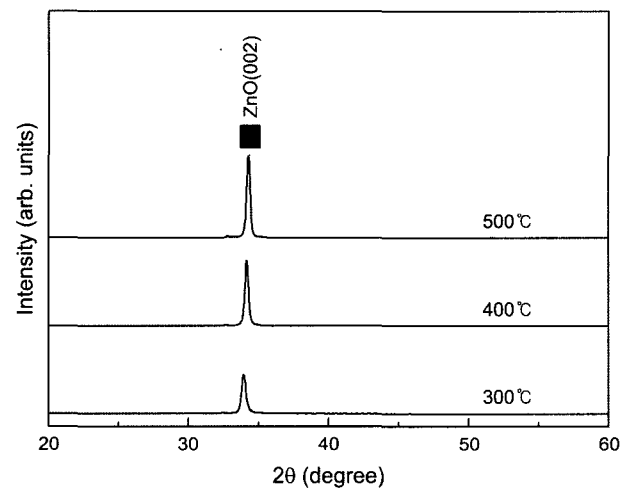


Fig. 2. XRD patterns of Li:ZnO film as a function of annealing temperatures.

를 사용하였다. 최종 공진기의 주파수 특성을 측정하기 위해 네트워크 어날라이저(network analyzer)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Li:ZnO 박막을 300, 400, 500°C 에서 20분간 열처리 한 후 박막의 X선 회절 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. XRD 분석실험 결과 모든 열처리 온도(002) 피크만이 관찰됨으로써 Li:ZnO 결정이 기판에 수직인 방향으로 성장하였음을 확인할 수 있었다. 또한 열처리 온도가 300~ 500°C 까지 높아짐에 따라서 XRD 피크의 강도가 2배 이상 증가가 되는 경향을 보였다. 이러한 결과에 의해 열처리 온도에 의해 Li:ZnO 박막의 결정성이 큰 영향을 받으며 열처리 온도가 높을수록 결정성이 크게 향상됨을 확인하였다.

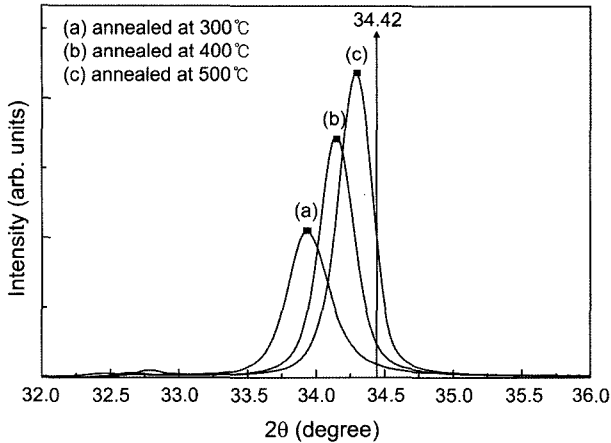


Fig. 3. The deviation of Li:ZnO (002) peak as a function of annealing temperatures.

Fig. 3은 Li:ZnO 박막을 고분해능 XRD로 2 theta scan 하여 나타낸 그림이다. Li:ZnO 파우더로부터 얻은 XRD를 측정하면 (002) 피크는 34.42°에서 나타난다. 하지만 본 실험에서 증착한 열처리에 따른 각각의 박막들은 (002) 피크 Li:ZnO 파우더의 각도를 기준으로 볼 때 파우더에 비해 차이를 보였다. 이러한 결과는 박막의 증착단계에서 ZnO의 비화학양론적 결합과 Li 도핑의 영향 뿐만 아니라 열처리 온도에 따른 박막 내의 응력으로 격자 내에 변형이 발생하여 피크의 발생 위치가 이동한다고 볼 수 있다.³⁾ 특히 열처리 500°C의 샘플에서는 이동 각의 차이가 가장 작은 값을 보였으며 (002)주 피크의 각도와 근접한 결과를 확인 할 수 있다. Table 2에서 보는 바와 같이 Li:ZnO 박막 내의 열처리 온도에 따른 격자상수, 반치폭, 응력의 변수 관계를 조사하기 위하여 본 실험에서는 다음의 응력 계산식을 이용하였다.⁴⁾

$$\sigma(\text{stress}) = -453.6 \times 10^9 ((c - c_0)/c_0) \quad (c_0 = 5.205) \quad (1)$$

위 식에서 c_0 는 표준 파우더 ZnO로부터 얻어진 c축 격자상수이고 c는 실험으로부터 얻어진 결과이다. 또한 피크의 반치폭(FWHM: Full Width at Half Maximum)으로부터 다음의 식을 이용하여 평균적인 결정의 크기를 계산하였다.⁵⁾

Table 2. The Structural Properties Calculated from XRD Patterns of Li:ZnO Thin Films

Annealing temperature (°C)	300	400	500
Peak shift (degree)	-0.24	-0.13	-0.06
c-axis lattice parameter	5.2824	5.2493	5.2286
Compressive stress (GPa)	6.7	3.9	2.1
FWHM (radian)	0.006632	0.005585	0.005236
Crystallite size (nm)	22.8468	27.1465	28.9672

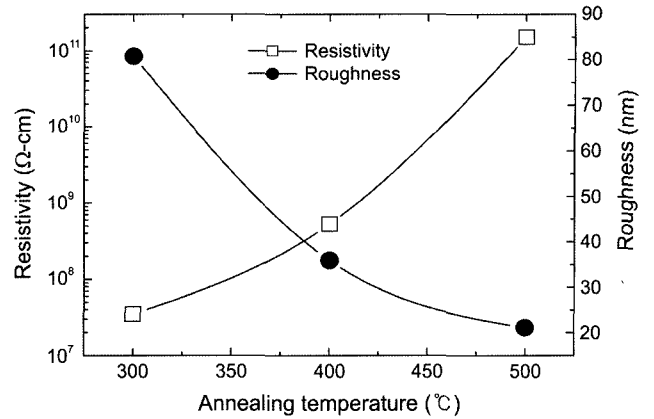


Fig. 4. The resistivity and roughness of Li:ZnO film as a function of annealing temperatures.

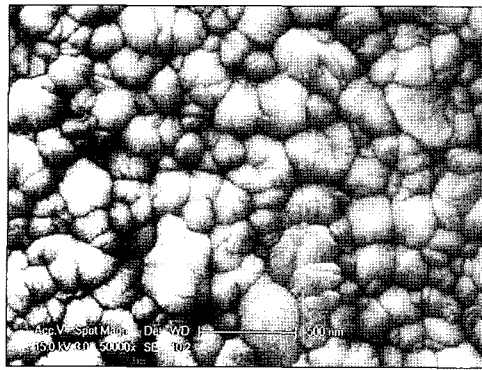
$$D(\text{crystallite size}) = \frac{0.9\lambda}{B \cdot \cos\theta}$$

$$(\lambda: \text{X-ray wavelength}; B: \text{FWHM}) \quad (2)$$

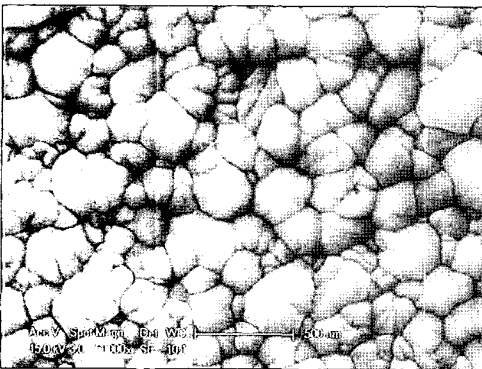
계산으로부터 얻어진 값들은 Table 2에서 볼 수 있듯이 열처리 온도가 500°C일 경우 낮은 응력 값을 가졌고 결정의 크기가 증가되는 경향을 볼 수 있다. 또한 c축 결정 성장에 열처리가 기여하고 있다는 것을 나타내며 500°C의 샘플에서 가장 안정화된 열처리 온도변수를 가지는 결과 값으로 판단되어진다.

Fig. 4는 열처리 온도에 따른 Li:ZnO 박막의 비저항과 표면 거칠기를 나타내었다. FBAR 소자에서 탄성파는 상, 하부 전극에 전기적 신호를 인가하면 압전 박막 내에서 발생하는 기계적인 에너지이다. 따라서 각 층의 표면은 다른 층과 직접 접하기 때문에 표면이 거칠어 층간의 접합이 잘 이루어지지 않았을 경우 신호의 전달손실 및 지연이 발생하게 된다. 좋은 공진특성을 나타내기 위해서는 매끄러운 표면에서 발생된 탄성파들이 완전반사를 해야 한다. 따라서 압전 박막의 표면 거칠기의 제어는 공진특성을 향상시키는데 중요한 역할을 하는 요인이다. AFM (Atomic Force Microscopy)를 이용하여 측정한 표면 거칠기는 열처리 온도가 높을수록 평탄한 형상을 보이면서 500°C에서 20 nm로 가장 우수한 표면특성을 보였다. 또한 I-V data로부터 계산된 비저항은 최소 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 에서 최대 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 까지 변화하여 순수 ZnO 박막보다 전체적으로 높은 비저항 값을 보였다. 이러한 결과는 acceptor impurity 역할을 하는 소량의 Li가 ZnO 격자 내에 첨가되어 과잉의 Zn에 의한 전자를 상쇄하기 때문이라 판단되고¹⁾ 실험 결과로부터 후 열처리에 의해 박막의 표면 거칠기와 비저항이 향상될 수 있음을 확인하였다.

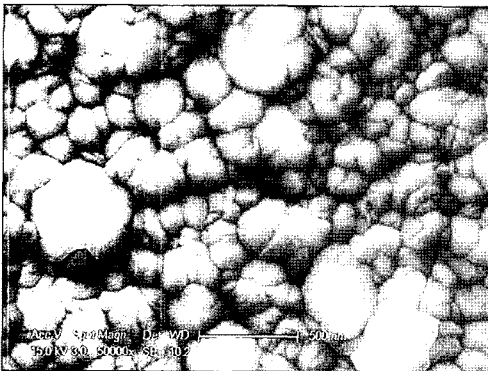
본 실험에서 열처리 온도를 변화하여 제조한 박막의 표면형상을 관찰하기 위하여 SEM 측정을 수행하였고 이를



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. The SEM images of Li:ZnO film as a function of annealing temperatures: (a) annealed at 300°C, (b) annealed at 400°C, and (c) annealed at 500°C.

Fig. 5에 나타내었다. 열처리 온도가 높을수록 Li:ZnO 박막은 그림에서 알 수 있듯이 결정의 크기는 증가되는 경향을 보이고 혼합되어 있는 작은 결정들은 감소되면서 전체적으로 큰 사이즈의 결정이 있는 모습을 볼 수 있다.

Fig. 6은 열처리 온도변화에 따라 FBAR 공진기를 제작하여 주파수 특성을 나타내었다. 주파수 측정은 Vector network analyzer와 Summit 9000 analytical probe station을 이용하여 하부전극을 접지시키고 상부전극을 입력으로 하여 주파수 응답 특성(S_{11})을 측정하였다. Li:ZnO 박막 1.0 μm 와 알루미늄층 전극 300 nm 두께로 제작한 공진기

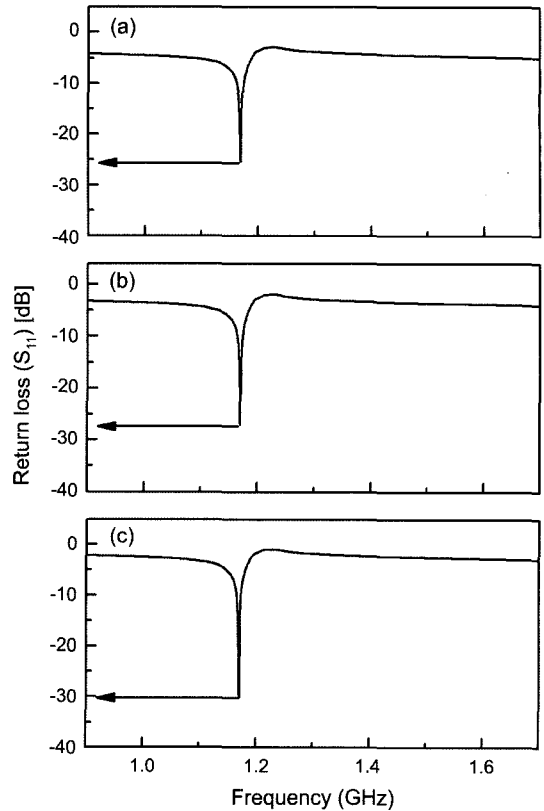


Fig. 6. The frequency characteristics of Li:ZnO FBAR as a function of annealing temperatures.

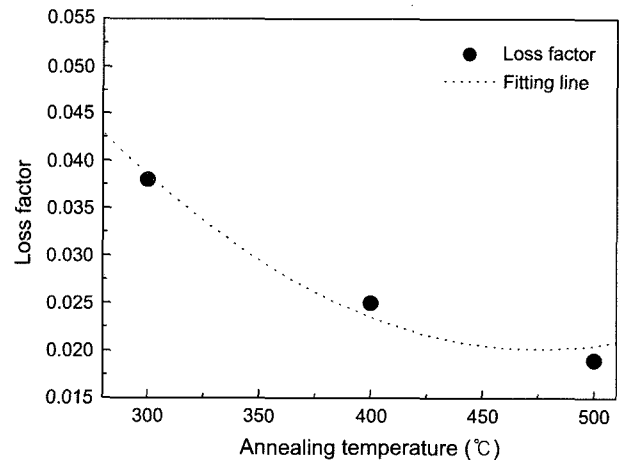


Fig. 7. The loss factor of Li doped ZnO thin film according to annealing temperatures.

는 박막의 열처리 온도에 상관없이 공진주파수는 1.17 GHz에서 동일하게 나타났다. 반면 공진주파수에서의 반사계수는 열처리 온도에 따라 각각 다르게 나타났다. 300°C에서 열처리를 실시한 공진기의 반사계수는 -24.9 dB로 가장 낮게 측정되었고 500°C에서 열처리한 공진기는 -29.8 dB로 가장 높은 반사계수를 보였다. 이들 결과들은 앞서 논

의한 열처리 변화에 따른 박막의 c축 결정성, 박막 내의 응력완화, 전기적 특성향상의 결과를 고려해 볼 때 FBAR 소자의 performance에 기여하는 중요한 요소임을 확인할 수 있다. 또한 실제 Li:ZnO 박막의 열처리 온도에 의한 양호한 표면 거칠기와 결정성 증가는 상대적으로 낮은 박막의 유전손실 값을 보인 것으로 판단되고 이러한 낮은 유전손실은 반사계수의 이득을 크게 한다고 볼 수 있다. 이를 검증하기 위하여 공진기의 유전손실 값을 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 것과 같이 열처리 온도변화에 따른 FBAR 공진기의 유전손실의 실측은 500°C의 샘플에서 가장 좋은 유전손실 값을 보였고 이들의 결과들은 최적의 열처리 조건에 의한 Li:ZnO 박막의 재료적, 전기적 특성 향상을 통하여 공진 특성을 향상시킬 수 있다.⁶⁾

4. 결 론

본 실험에서는 membrane형 FBAR를 제작하여 열처리 온도에 따른 주파수 특성을 연구하였다. ZnO 박막의 비저항을 향상시키기 위하여 Li를 도핑한 타겟을 이용하여 펄스 DC 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 300 nm 두께의 알루미늄 전극 위에 증착하였으며 300°C에서 500°C 구간에서 열처리를 수행한 결과 모든 시편에서 (002) 피크가 우세하게 나타났고 특히 500°C에서의 (002) 피크는 다른 열처리 온도에서의 피크보다 2배 이상의 강도를 보였다. 또한 I-V data로부터 계산된 비저항에서는 electron acceptor 역할을 하는 Li 도핑의 영향으로 순수한 ZnO 박막의 비저항보다 높은 $10^7 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 을 보였다. 최종적으로 제작된 FBAR에서는 열처리 온도에 상관없이 일정한 1.17 GHz의 공진주파수를 보였지만 반사손실은 300°C에서 -24.9 dB, 500°C에서 -29.8 dB를 보여 열처리 온도에 따라 향상되는 경향을 보였다. 실험을 통하여 ZnO에 Li를 도핑함으로써 비저항 특성을 향상시킬 수 있었고, 열

처리를 통하여 주파수 특성에서 반사계수를 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

Acknowledgment

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업(RTI 04-03-04) 지원으로 수행되었음.

REFERENCES

1. G. A. Mohamed, E. M. Mohamed, and A. A. Elfadl, "Optical Properties and Surface Morphology of Li-Doped ZnO Thin Films Deposited on Different Substrates by DC Magnetron Sputtering Method," *Physica. B, Condensed Matter*, **308/310** 949-53 (2001).
2. K. K. Kim, H. Tampo, J. O. Song, T. Y. Seong, S. J. Park, J. M. Lee, S. W. Kim, S. Fijuta, and S. Niki, "Effect of Rapid Thermal Annealing on Al Doped n-ZnO Films Grown by RF-Magnetron Sputtering(in *Jpn.*)," *J. Appl. Phys.*, **44** [7A] 4776-79 (2005).
3. M. K. Puchert, P. Y. Timbrell, and R. N. Lamb, "Post-deposition Annealing of Radio Frequency Magnetron Sputtered ZnO Films," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14** [4] 2220-30 (1996).
4. M. Chen, Z. L. Pei, X. Wang, C. Sun, and L. S. Wen, "Structural, Electrical, and Optical Properties of Transparent Conductive Oxide ZnO:Al Films Prepared by DC Magnetron Reactive Sputtering," *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19** [3] 963-70 (2001).
5. B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, pp. 123-31, Prentice Hall, 2001.
6. L. Mai, H. I. Song, L. M. Tuan, P. V. Su, and G. W. Yoon, "A Comprehensive Investigation of Thermal Treatment Effects on Resonance Characteristics in FBAR Devices," *Microwave and Optical Technology Letters*, **47** [5] 459-62 (2005).