

ZnO 박막의 RF 마그네트론 스퍼터 증착 중 미리 가열된 기판의 자연냉각 효과

論 文

56-5-13

The Natural Cooling Effects of Pre-heated Substrate during RF Magnetron Sputter Deposition of ZnO

朴成賢[†] · 李能憲^{*}

(Sung-Hyun Park · Neung-Hun Lee)

Abstract - Crystalline and micro-structural characteristics of ZnO thin films which were deposited on p-Si(100) with cooling naturally down of pre-heated substrate during RF magnetron sputter deposition, were investigated by XRD and SEM in this paper. The film which was prepared on the substrate which was pre-heated to 400 °C before deposition and then cooled naturally down during deposition, showed the most outstanding c-axis preferred orientation. The ZnO thin film having the best crystalline result were applied to SMR type FBAR device and resonance properties of the device were investigated by network analyzer. It showed that resonance frequency was 2.05 GHz, return loss was -30.64 dB, quality factor was 3169 and electromechanical coupling factor was 0.4 %. This deposition method would be very useful for application of surface acoustic wave filter or film bulk acoustic wave resonator.

Key Words : ZnO, c-axis orientation, RF magnetron sputter, naturally cooling, substrate temperature

1. 서 론

ZnO 박막은 결정구조의 이방성(anisotropic) 및 비화학적 결함 구조, 넓은 밴드갭 에너지(band-gap energy), 광학적 투광성, 큰 압전상수 등의 특성으로 인해 SAW(surface acoustic wave)필터 및 BAW(bulk acoustic wave)소자, 마이크로 액츄에이터(micro-actuator), 가스센서, 태양전지용 투명전극, 발광다이오드(light emitting diode, LED) 등에 널리 응용되고 있다.[1-5]

ZnO 박막을 형성하는 방법으로는 전자선증착법(e-beam evaporation)과 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD), 스퍼터링법(sputtering) 등이 주로 사용되고 있으며, 특히 ZnO 타겟을 이용하여 반응성 가스로 Ar과 O₂의 혼합가스를 사용하는 RF 마그네트론 스퍼터링법(RF magnetron sputtering)은 장치가 단순하고, 높은 증착율과 넓은 증착면적을 가지며, 우수한 방향성을 갖는 양질의 투명하고 치밀한 막을 얻을 수 있는 장점이 있다.[6-7]

RF 마그네트론 스퍼터링 법을 이용하여 증착된 ZnO 박막은 각기 다른 여러 응용분야의 요구에 따라 RF 전력과 증착압력, 혼합가스의 비율, 기판온도, 타겟과 기판 간의 거리 등과 같은 증착 변수에 따른 박막의 결정성 및 표면형상, 전기적 혹은 광학적 특성 등을 고려하여 연구되어져 왔다. 특히, 최근 정보통신 산업의 급속한 발전으로 인하여 이동통신 및 위성통신에 사용되는 고주파 대역의 필터소자로서 SAW필터와 FBAR(film bulk acoustic wave resonator)소자

등에 응용되기 위해서는 우수한 c축 우선배향성을 갖는 ZnO 박막이 요구되고 있다.[8-11]

본 연구에서는 SAW필터나 FBAR소자에 응용하기 위한 목적으로 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 증착 전에 가열된 기판을 자연냉각 시키면서 ZnO 박막을 증착하였으며, 이를 XRD(X-ray diffraction)와 SEM(scanning electron microscope)을 이용하여 각 조건에 따른 증착된 ZnO 박막의 결정성 및 미세구조를 분석하였다. 또한 증착 전에 가열된 기판을 자연냉각시키며 증착하는 방법으로 형성한 ZnO 압전층을 적용시킨 FBAR소자를 제작하여, 회로망분석기(network analyzer)를 이용하여 공진특성을 분석하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 ZnO 박막의 c축 배향성을 향상시키기 위해서 그림 1과 같은 상부에 타겟물질이 있고 하부에 기판이 있는 형태의 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 박막을 증착하였다. 기판으로는 4인치 p형 실리콘 웨이퍼(silicon wafer)를 아세톤(acetone)과 알코올(alcohol, 초순수에 세척하여 질소가스(N₂)에 송풍건조 후 사용하였고, 타겟(target) 물질로는 순도 99.999%, 4인치 ZnO 타겟(고순도화학)을 사용하였다. 증착 전 스퍼터 내의 초기진공도는 5.0×10⁻⁷ Torr 이하로 유지한 후 가스유량조절기(mass flow controller, MFC)를 이용하여 아르곤(Ar)과 산소(O₂)의 혼합가스를 주입하였다. 증착 전에 기판온도를 온도조절기(temperature controller)를 이용하여 일정 온도(200~400 °C)에 맞춘 뒤, RF 전력 200 W, 가스압력 15 mTorr, 기판과 타겟 간의 거리 10.5 cm에서 기판을 자연냉각 시키면서 증착하였다. 증착 중 일정하고 균일한 박막을 얻기 위해 기판을 15 rpm의 속도로 공전시켰다. 표 1에 ZnO 박막의 기본 증착조건과 기판온도의 변화조건을 나타내었다. 증착 중 기판의 자연냉각

[†] 교신저자, 正會員 : 暎園大 工大 電氣電子工學科 博士課程

E-mail : ttudolii@chollian.net

^{*} 正會員 : 暎園大 工大 電氣電子工學科 教授 · 工博

接受日字 : 2007年 2月 12日

最終完了 : 2007年 3月 12日

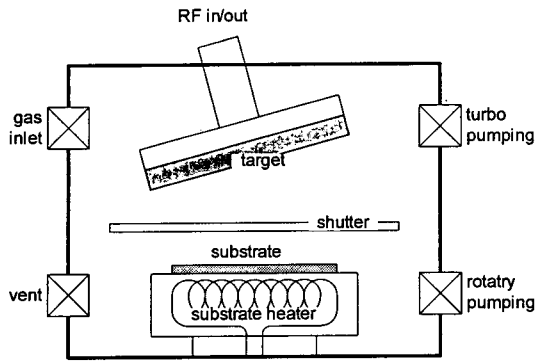
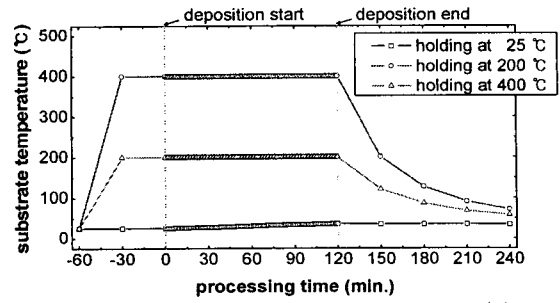


그림 1 RF magnetron sputter의 구조.
Fig. 1 Structure of RF magnetron sputter.

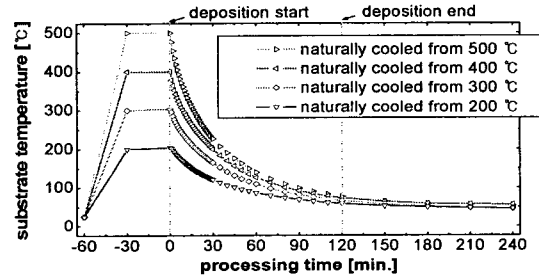
이 ZnO 박막의 결정성에 미치는 영향을 알아보기 위해 증착하는 동안 기판의 온도를 상온으로 유지(25 °C, RT), 200 °C로 유지(T200), 400 °C로 유지(T400)한 시편과 500 °C에서 자연냉각(T500NC), 400 °C에서 자연냉각(T400NC), 300 °C에서 자연냉각(T300NC), 200 °C에서 자연냉각(T200NC)한 시편을 비교분석하였다. 그림 2에 각 조건 별 증착시간에 따른 기판온도의 변화를 나타내었다. 기판을 상온으로 유지하며 2시간 동안 증착한 경우에는 플라즈마(plasma)의 영향에 의해 기판온도는 25 °C에서 약 40 °C 이상으로 증가하였고, 400 °C로 유지한 경우에는 온도조절기의 온도유지방방상 오차로 인해 400 °C 부근에서 ±4 °C 이내로 리플(ripple)이 발생하였다. 증착 전 기판을 500 및 400, 300, 200 °C로 가열한 뒤 증착시작과 동시에 기판가열기(substrate heater)의 전류를 차단하여 자연냉각 시킨 경우에는 2시간 증착 뒤 기판온도는 약 76~58 °C를 나타내었다. 또한 증착 중 기판을 냉각 시키는 방법이 ZnO 박막의 성장에 어떠한 작용을

표 1 ZnO 박막의 증착 조건.
Table 1 Deposition conditions of ZnO.

Conditions	Value
RF power	200 W
working pressure	15 mTorr
working gas(ratio)	Ar:O ₂ (50:50)
gas flow rate	both 10 sccm
distance	10.5 cm
rotation speed	15 rpm
base pressure	low 10 ⁻⁷ Torr
deposition time	2 hrs
substrate temperature	RT 유지 200 °C 유지 400 °C 유지
* RT(room temperature)	400 °C 유지
* NC(naturally cooling)	500 °C to RT, NC 400 °C to RT, NC 300 °C to RT, NC 200 °C to RT, NC



(a)



(b)

그림 2 증착시간에 따른 기판의 온도변화.
Fig. 2 Temperature changes of substrate depending on deposition time.

하는지 알아보기 위해서 기판을 400 °C에서 상온까지 자연냉각 시키면서 10분, 20분, 30분, 60분, 90분, 120분 썩 시간을 조금씩 증가하며 증착시키며 시편을 제작하여 서로 비교 분석하였다.

각 증착조건에서 제작된 시편은 a-step(Tencor사)을 이용하여 두께를 측정하였고, XRD(D-MAX2200, Rigaku사)를 이용하여 2θ 회절형상과 rocking curve(θ) 등을 측정하여 결정성을 조사하였으며, SEM(S4700, Hitachi사)을 이용하여 표면형상 및 미세구조를 관찰하였다. 최종적으로 SMR(solidly mounted device) 구조의 FBAR 소자에 적용하여 회로망분석기(E8364A, Agilent사)를 이용하여 소자의 공진특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3에는 각각의 기판온도 변화에 따라 증착된 ZnO 박막의 XRD 2θ 회절형상을 나타내었고, 그림 4에는 XRD rocking curve(θ)와 반가폭(full width half maximum, FWHM)을 나타내었으며, 그림 5에는 각각의 기판온도의 변화에 따라 증착된 ZnO 박막의 SEM 관측 결과를 나타내었다. 다른 조건의 시편들에 비해 T400NC의 XRD 2θ 회절형상에서의 (002) 결정방향의 피크(peak)가 가장 높게 나타났으며, c축 우선배향성 정도를 나타내는 XRD rocking curve(θ)의 반가폭도 T400NC가 가장 낮은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 타겟에서 스퍼터링되어 떨어져 나와서 기판에 도달한 Zn⁺ 혹은 ZnO⁺ 입자의 기판온도에 의한 표면이동도 증가와 산소이온과의 결합력 증가, 이온들의 격자위치로의 이동에 도움을 주기 때문인 것으로 생각된다. 그 결과, 타겟에서 스퍼터링된 입자가 기판에 도달하였을 때, 증착 초기의 높은 기판온도는 입자들의 표면 이동도를 증가시키고 입자

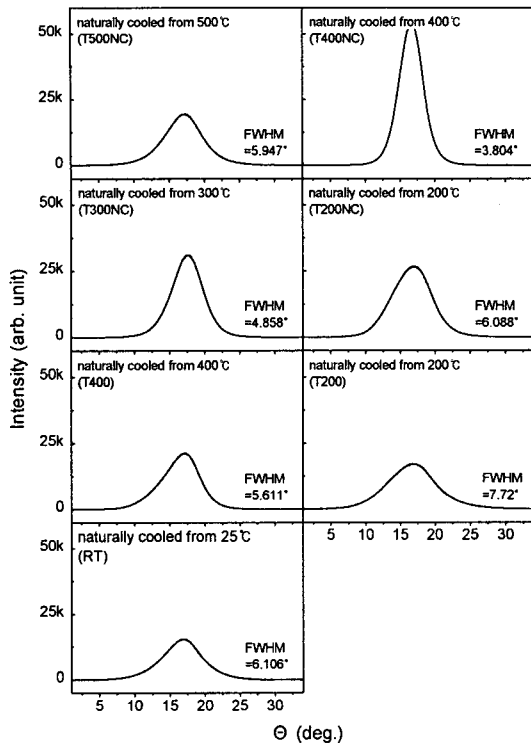


그림 4 ZnO 박막의 XRD rocking curve(θ) 측정 결과 및 가폭.

Fig. 4 XRD rocking curve(θ) and FWHM of ZnO thin films.

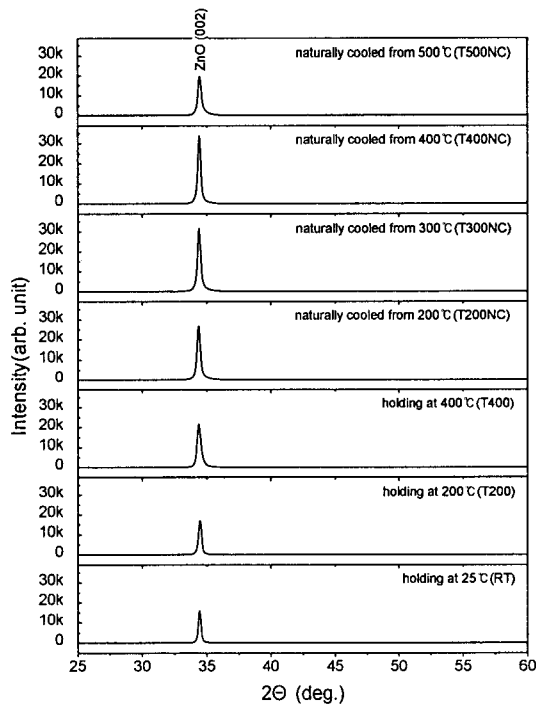


그림 3 ZnO 박막의 XRD 2 θ 회절 형상.

Fig. 3 XRD 2 θ patterns of ZnO thin films.

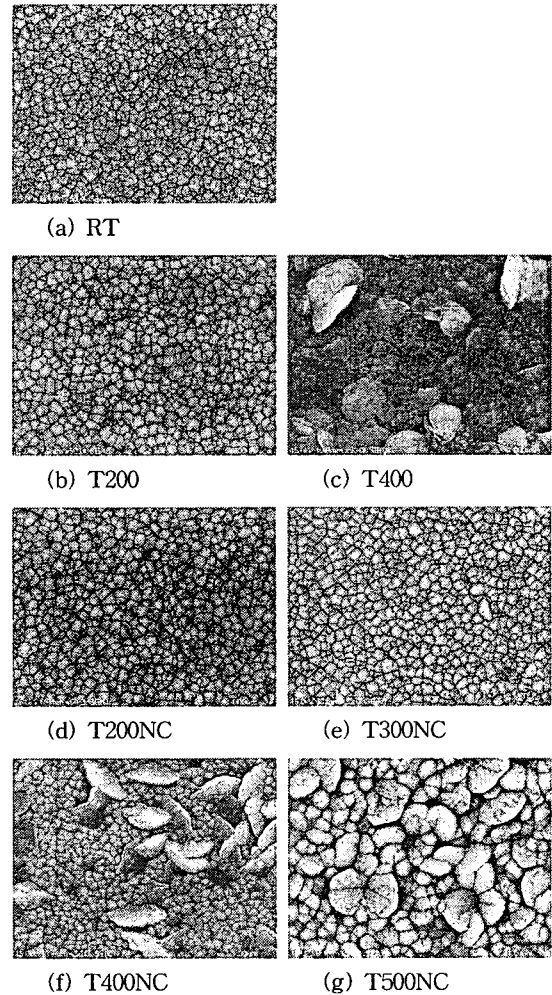


그림 5 ZnO 박막의 SEM 관측 결과.

Fig. 5 SEM micrographs of ZnO thin films.

간의 결합 에너지에도 충분한 여유를 주게 되며 입자 간의 결합이 매우 용이하게 되어 입경이 작고 조밀한 층을 생성하고, 이러한 밀도가 높은 층은 이후 쌓여지는 ZnO 층의 결정성을 향상시키는 것으로 추정된다. 하지만 T400과 같이 기판의 온도가 증착 중 높은 온도로 지속적으로 유지될 경우 에너지의 과도한 축적으로 인해 입자들이 결합보다 열에 의한 증발 현상, 즉 역스퍼터링 현상이 발생하여 결정성이 T400NC에 비해 떨어지는 것으로 생각된다. 이러한 결과는 SEM 관측 결과에서도 볼 수 있는데, (f) T400NC의 경우 ZnO (002) 방향의 결정입자들의 입경이 다른 시편들에 비해 더 작고 조밀하게 관측되었다. (c) T400의 경우 기판의 높은 온도가 증착 중 계속 지속되어서 열에 의해 뭉쳐진 입자들을 볼 수 있다. (a) RT와 (d) T200NC를 제외하고 전체적으로 썩기모양(wedge-like) 결정립이 관측되었으며, 특히 (f) T400NC의 경우가 가장 많았는데, 이는 기판의 온도가 200 °C를 초과할 때부터 나타나고, ZnO (002)의 결정성에는 크게 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다.

위 결과에 비추어 볼 때, 증착 중 기판을 일정온도에서 자연냉각 시키면서 증착하는 방법은 박막의 결정성을 향상시키는 데 커다란 기여를 하는 것으로 판단된다. 증착 중 기판을 400°C에서 자연냉각 시킬 때 증착시간의 증가에 따른

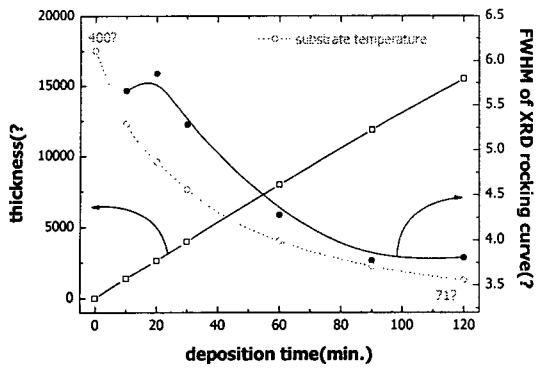


그림 6 ZnO 박막의 두께 변화 및 XRD rocking curve의 반가폭 변화.

Fig. 6 Thickness changes and FWHM of XRD rocking curve of ZnO thin films.

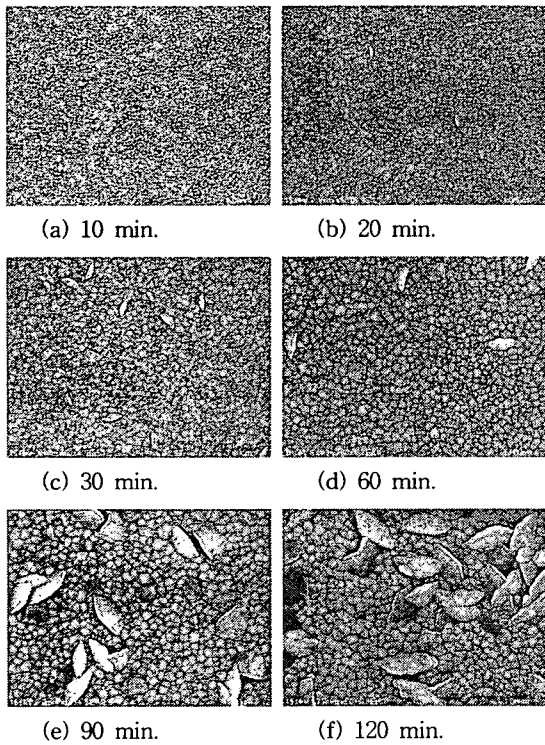


그림 7 ZnO 박막의 SEM 관측 결과.

Fig. 7 SEM micrographs of ZnO thin films.

ZnO 박막의 특성을 알아본 결과, 그림 6에 각각의 시간동안 증착한 ZnO 박막의 두께 변화와 XRD rocking curve(θ)의 FWHM 값의 변화를 나타내었다. 증착시간이 증가함에 따라 박막의 두께도 선형적으로 증가하였고, FWHM 값은 조금씩 작아지면서 배향성이 증가함을 알 수 있다. 그림 7에는 각각의 시간동안 증착한 ZnO 박막의 SEM 측정 결과를 나타내었다. 증착시간이 증가함에 따라 입자의 크기가 조금씩 증가하였고, 뿔기모양의 결정립은 (b) 20 분 증착된 시편부터 매우 작은 크기로 다수 관측 되었으며, 시간의 증가에 따라 이것 또한 (002) 방향의 결정 입자들과 같이 크기가 증가하였다. 증착 중 기판을 냉각 시킬 경우에는 증착 초기의 높은 기판온도로 인해서 입경이 작은 입자들이 높은 밀도로

유지되면서 증착되고, 이러한 높은 밀도를 가진 박막 층이 추후 쌓여지는 박막 전체의 결정성을 향상시키는 것으로 추측된다.

최종적으로 증착 중 기판을 400 °C에서 자연냉각 시키면서 증착한 ZnO 박막을 SMR 구조의 FBAR 소자의 압전층에 적용시킨 후, 회로망분석기(network analyzer)를 이용하여 공진특성을 측정하였다. 그림 8에는 소자의 반사손실 특성을 나타내었고, 그림 9에는 임피던스 특성을 나타내었다. 중심 공진주파수 2.05 GHz, 반사손실(return loss, S11) -30.64 dB, 품질계수(quality factor) 3169, 전기기계 결합계수(electromechanical coupling factor) 0.4%로 우수하게 나타났다.

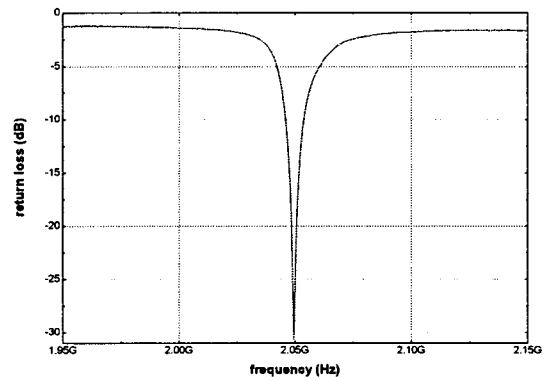


그림 8 FBAR 소자의 반사손실 특성.

Fig. 8 Return loss of FBAR device.

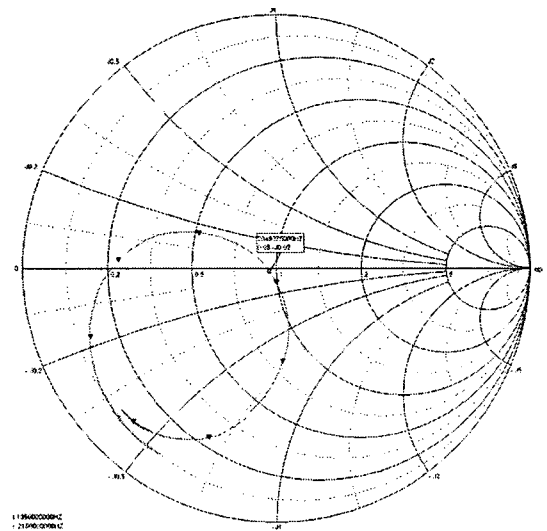


그림 9 FBAR 소자의 임피던스 특성.

Fig. 9 Impedance of FBAR device.

3. 결 론

본 연구에서는 ZnO 박막을 SAW 필터나 FBAR 소자에 적용하기 위한 목적으로 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 증착 중 기판을 상온 및 400 °C로 유지하거나, 초기온도 500 °C 및 400 °C, 300 °C, 200 °C에서 상온까지 자연냉

각 시키면서 증착하였고, 이를 XRD와 SEM을 이용하여 증착된 ZnO 박막의 결정성 및 미세구조를 분석하였다.

기판의 온도를 상온이나 400 °C를 유지하면서 증착한 ZnO 박막에 비해 증착 전에 기판을 일정온도로 가열한 뒤 상온까지 자연냉각 시키면서 증착한 ZnO 박막의 경우가 XRD 2θ의 peak 값이나 rocking curve(θ)의 FWHM 값이 보다 우수하게 나타났다. 이는 증착초기에 일정온도일 때, 밀도가 높은 조밀한 층을 형성시켜 이후 쌓여지는 ZnO 박막의 결정성을 향상하는 것으로 판단된다.

특히, 기판을 400 °C에서 상온까지 자연냉각 시키면서 증착한 ZnO 박막의 경우 c축 배향성을 나타내는 XRD rocking curve(θ)의 FWHM 값이 약 3.8° 정도로 매우 우수하게 나타났으며, SMR 구조의 FBAR 소자에 적용하여 공진특성을 측정된 결과 중심 공진주파수 2.05 GHz, 반사손실(return loss, S11) -30.64 dB, 품질계수(quality factor) 3169, 전기기계 결합계수(electromechanical coupling factor) 0.4%로 우수하게 나타났다. 향후 자연냉각 시키면 증착하는 방법을 좀 더 상세한 물리적, 화학적인 고찰을 통하여 SAW 필터나 FBAR 소자에 적용할 경우 보다 우수한 RF 특성을 가질 것으로 예상된다.

참 고 문 헌

[1] F. R. Boom, D. J. Yntema, F. C. M. Van De Pol, M. Flwenspoek, J. H. J. Fluitman and Th. J. 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] T. Shiosaki, S. Ohnishi and A. Kawabata, "Optical properties of single-crystal-line ZnO film smoothly CVD on intermediately sputtered thin ZnO film on Sapphire", J. Appl. Phys., Vol. 50, No. 5, p. 3113, 1979.

[7] S. Maniv and A. Zangvil, "Controlled texture of

reactively RF sputtered ZnO thin film", J. Appl. Phys., Vol. 49, p. 2787, 1978.

[8] 이종덕, 송준태, "RF magnetron sputtering 법으로 ZnO 박막 제조시 기판온도에 따른 c축 배향성에 관한 연구", 전기전자재료학회 논문지, Vol. 9, No. 2, p. 196, 1996.

[9] 최형욱, 김경환, 김상중, 강종윤, 안병국, 윤석진, "RF 마그네트론 스퍼터링에 의한 SAW 필터용 ZnO 압전 박막에 관한 연구", 전기전자재료학회 논문지, Vol. 15, No. 9, p. 798, 2002.

[10] 이승환, 성영권, 김종관, "Magnetron sputtering으로 증착한 ZnO 박막의 특성과 열처리에 따른 비저항과 미세구조", 전기전자재료학회 논문지, Vol. 10, No. 2, p. 126, 1997.

[11] 박성현, 추순남, 이능현, "압전층의 2단 증착법을 이용한 체적 음향파 박막형 공진기의 제작과 성능향상에 관한 연구", 대한전기학회 논문지, Vol. 54C, No. 7, p. 308, 2005.

[12] 신영화, 권상직, 김형준, "FBAR 소자제작을 위한 ZnO 박막 증착 및 특성", 전기전자재료학회 논문지, Vol. 18, No. 2, p. 159, 2005.

[13] 신영화, 권상직, 윤영수, "ALD와 RF 마그네트론 스퍼터링을 이용한 FBAR 소자의 ZnO 박막증착 및 특성", 전기전자재료학회 논문지, Vol. 18, No. 2, p. 164, 2005.

저 자 소 개



박 성 현 (朴 成 賢)

1975년 12월 5일생. 2001년 경원대 전자공학과 졸업. 2001~2002년 동 대학원 전기전자공학과 졸업(공석). 2003년~2007년 동 대학원 전기전자공학과 졸업(공박).
 Tel : 031-750-5475
 Fax : 031-750-5318
 E-mail : ttudolii@chollian.net



이 능 현 (李 能 憲)

1950년 5월 15일생. 1975년 서울대 물리교육학과 졸업. 1987년 인하대 대학원 전기전자공학과 졸업(공박). 1988년~현재 경원대 전기전자공학부 교수.
 Tel : 031-750-5318
 Fax : 031-750-5318
 E-mail : nhlee@kyungwon.ac.kr