

## 유리기판에 제작한 ZnO 박막의 c 축 배향성에 관한 연구

고상춘\*, 이종덕, 송준태  
성균관대학교 공과대학 전기공학과

### A study on the c-axis orientation of ZnO thin film deposited on glass substrates

S. C. Ko\*, J. D. Lee, J. T. Song  
Dept. of Elec. Eng., Sung Kyun Kwan Univ.

#### Abstract

In this paper, Zinc Oxide films, with a high degree of c-axis orientation, have been grown on glass substrates by a rf magnetron sputtering. The maximum crystal orientation was found to occur with substrate temperature 150°C, input power 190W, oxygen rate 50%, target-substrate distance 55mm. It is proposed to achieve high-resistivity ZnO films by increasing the annealing temperature. The piezoelectric layers, preferred oriented with (002) perpendicular to the layer with 4.9°, could be obtained by the annealing temperature 300°C in oxygen atmosphere.

It is indicated that the relative permittivity is range from 8.9 to 9.8 in the frequency ranging from 10KHz to 5MHz.

#### 1. 서론

ZnO(Zinc Oxide)는 육방정계 wurtzite 결정 구조를 갖는 II-VI족 화합물반도체로서 박막으로 제조할 경우 강한 압전성을 가진다. ZnO박막을 제조하기 위한 방법은 CVD법, 분사 열분해법(spray pyrolysis), sputtering법 등이 있다<sup>[1]</sup>. CVD법은 증착시 높은 기판온도

의 요구로 기판재료의 선택에 제한이 있으며, 스퍼터링 법보다는 박막의 결합력이 약하다. 그러므로 표면의 평활도가 양호하고 압전성 및 광학적 특성이 우수한 박막을 제조할 수 있는 스퍼터링법이 일반적으로 선택된다<sup>[2]</sup>. 스퍼터링법으로 ZnO박막을 유리기판에 제조할 경우 기판에 수직인 결정학적 c 축으로 우선 배향된다. 또한 강한 압전성을 응용할 경우 c축 배향성이 우수한 박막이 요구되며 이는 스퍼터링시 증착변수의 변화에 따라 박막의 특성이 크게 변화한다.

본 논문에서는 reactive RF magnetron sputtering 법으로 증착조건의 변화에 따라 유리 기판위에 ZnO박막을 제조하였다. 또한 증착된 박막의 구조 및 전기적인 특성을 조사한 후 가장 우수한 증착조건에서 증착한 박막의 열처리(annealing)에 대한 배향성을 고찰하였다.

#### 2. 실험방법 및 측정

본 실험에서는 유리기판위에 rf magnetron sputter법으로 ZnO를 증착하였다. 전반적인 조건은 도표1에 나타내었다. 기판의 세척은 아세톤, 알콜로 초음파 세척을 한 후 고순도의 질소가스로 건조하였다. 먼저 증착조건의

변화에 따라 c축 경향을 조사하였으며, 최적의 조건에서 증착한 ZnO박막을 순수 산소분위기에서 어닐링 온도의 변화에 따른 결정의 성장을 분석하였다. 제조된 ZnO박막의 두께는  $\alpha$ -step으로 측정하였고, 박막의 결정성은 X-ray diffractometer (Rigaku)를 사용하여 분석하였다. ZnO 표면과 성장 형태는 AFM 및 SEM (Hitachi)으로 관찰하였고, 비저항은 일정한 전류를 공급하고 시편 양단에서 전압을 측정하는 Van der Pauw 법으로 측정하였다. 또한 박막의 주파수에 따른 유전상수를 구하기 위해 상하부 전극을 알루미늄으로 증착하여 10KHz-5MHz의 주파수 범위에서 Impedance Analyzer(HP 4192A)로 측정하였다.

[표 1] ZnO박막의 스퍼터링 조건

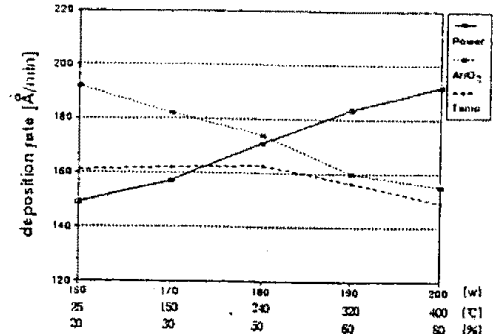
타겟	ZnO (5N)
working pressure	5m Torr
타겟 - 기판 거리	5.5, 6.0, 6.5cm
기판온도	25 - 400 [°C]
power	150 - 190 [W]
산소비율	20 - 80 %
기판의 종류	slide glass

### 3. 결과 및 검토

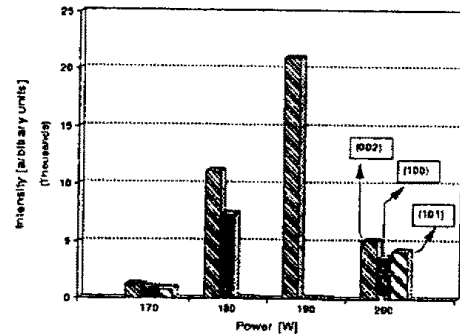
#### 3.1. 증착변수에 따른 c축배향성의 영향

그림1은 각 증착변수에 따른 증착속도의 변화를 나타내었다. 입력전력의 변화에 따라 증착속도는 선형적으로 증가하는 경향을 보이며 이는 입자의 운동에너지의 증가에 기인한다고 사료된다. 또한, 산소의 비가 증가함에 따라 증착률은 감소함을 보이며 이것은 스퍼터링에 직접적으로 작용하는 아르곤의 양이 상대적으로 줄어들기 때문이다<sup>[3]</sup>. 기판온도의 변화에 따른 증착속도의 변화를 살펴보면 기판 온도가 240°C 정도까지는 증착률이 약간 증가하나 이상의 온도에서는 증착률이 서서히 감소함을 알 수 있으며, 이는 기판표면에서 산화의 정도가 기판온도의 증가에 따라 증가하는 것에 기인하는 것으로 사료된다<sup>[4]</sup>. 그림2는 입력전력의 변화에 따른 XRD의 결과를 나타내었다. 여기서 160W이하에서는 증착률이 낮은 관계로 실효성이 없으므로 170W-200W 사이의 변화를 분석하였다. 입력전력에 대한 (002)면의 성장을 살펴보면 170[W]에서는 (002),

(101), (100)면의 복합된 면의 성장을 보이며 입력전력이 증가함에 따라 (101)면의 성장이 억제되고, (002)면의 성장이 두드러지며 190[W]일때 가장 우수한 (002)면의 성장이 나타났다. 따라서 입력전력이 증가함에 따라 입자의 운동에너지가 증가하여 우수한 결정의 성장이 이루어진다고 사료된다.

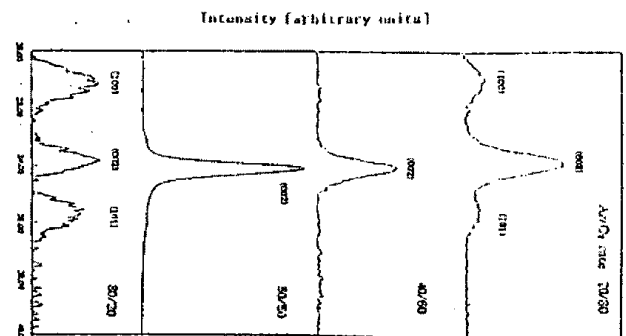


[그림 1] 증착조건의 변화에 따른 증착속도



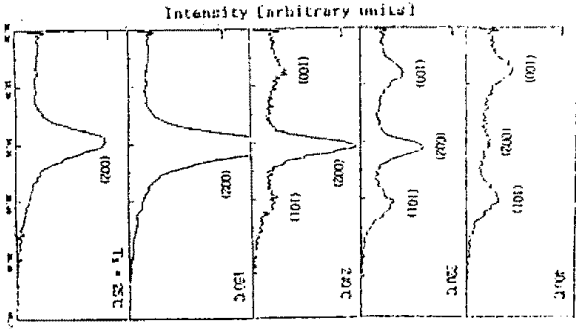
[그림 2] 입력전력의 변화에 따른 ZnO 박막의 XRD의 세기(가스압 5mTorr, 기판온도 200°C, Ar/O<sub>2</sub>비 50:50, 기판거리 6cm)

그림3은 Ar/O<sub>2</sub> 비의 변화에 따른 XRD의 결과이다. 산소의 양이 20%일때 (100), (101), (002)면의 혼합된 성장을 보이며, 산소가 50%일 때 가장 양호한 (002)면의 성장을 보인다. 그러나 산소의 양이 증가할수록 (100), (101)면의 성장이 두드러짐을 알 수 있다.



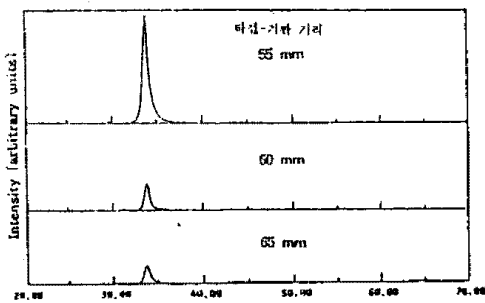
[그림 3] Ar/O<sub>2</sub>비에 따른 ZnO박막의XRD의세기 (가스압 5mTorr, 기판온도 200°C, 입력전력 190W, 기판거리 6cm)

그림4는 기판온도에 따른 면성장의 XRD로서 기판온도는 박막의 구조적 성질을 결정하는 가장 중요한 파라미터이다. 여기서 150℃이하의 상대적으로 낮은온도에서 (002)면의 성장이 좋으며, 기판온도가 240℃부터는 (100), (101)면의 성장이 나타나기 시작하며, 더욱 높은 온도에서는 이들 면의 성장이 뚜렷이 나타난다. 그리고 기판온도가 400℃에서는 (002)면의 성장이 다른 면들에 비해 상대적으로 줄어드는 것을 확인할 수 있다.



[그림 4] 기판온도에 따른 ZnO박막의 XRD의 세기(가스압 5mTorr, 입력전력 190W, Ar/O<sub>2</sub>비 50:50, 기판거리 6cm)

그림5는 타겟과 기판의 거리에 따른 XRD결과를 나타내었다. 타겟과 기판의 거리가 가까울수록 강도가 강하며 이것은 가까운 거리의 기판이 증착률이 높기 때문에 peak의 강도가 높을 것으로 사료된다<sup>[3][5]</sup>. 그러나 타겟과 기판의 거리가 55mm보다 더 가까워지면 유리기판 위에 박막의 증착은 너무 높은 에너지를 가진 입자들이 먼저 증착된 박막과 강하게 충돌하여 박막의 표면이 거칠어짐과 동시에 기판과 박막의 결합력이 저하하여 표면이 불균일한 박막이 제조되었다.

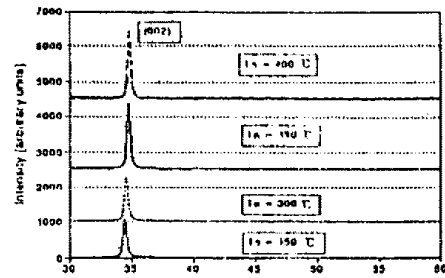


[그림 5] 타겟-기판의 거리에 따른 XRD의 세기(가스압 5mTorr, 기판온도 200℃, 입력전력 190W, Ar/O<sub>2</sub>비 50:50)

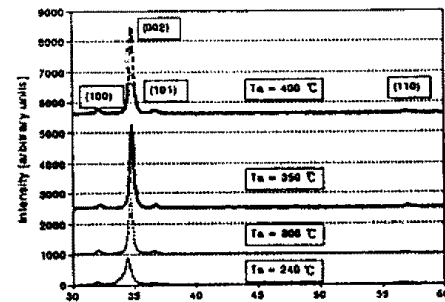
### 3.2. 높은 c 축 배향성을 가지는 박막의 제조

#### 3.2.1. 열처리의 영향

그림6은 증착된 박막의 열처리 효과를 분석하기 위해 가스압 5mTorr, Ar/O<sub>2</sub>비 1:1, rf power 190W, 타겟-기판거리 5.5cm, 기판온도 150℃, 240℃에서 증착한 박막을 순수 산소분위기에서 300℃, 350℃, 400℃에서 어닐링을 한 후 면성장의 변화를 살펴본 것이다. 그림6-a는 기판온도 150℃에서 증착된 박막의 어닐링의 면성장의 변화를 나타낸 것으로 어닐링 온도가 증가하면서 (002)면의 X-ray peak는 더욱 강해짐을 알 수 있고, 400℃에서는 어닐링에 따른 X-ray peak의 변화가 거의 없는 것을 알 수 있다. 그림6-b는 기판온도 240℃에서 증착된 박막의 어닐링 변화를 보여준 것으로 어닐링 온도증가에 따른 (002)면의 성장은 두드러지지만, (100), (101)면의 성장은 소멸하지 않고 더욱 안정한 상태로 박막의 내부 구조를 이루고 있는 것으로 나타난다. 따라서 (002)면의 성장성장은 전반적으로 향상되지만 (100), (101)면의 억제에는 아무런 영향이 없으며 이는 산소분위기에서의 열처리는 ZnO와 산소의 반응의 결과로서 흡착된 산소는 산소 공공을 제거하여 좀더 화학량론적인 ZnO가 되게 하는 것으로 사료되어진다<sup>[4]</sup>.



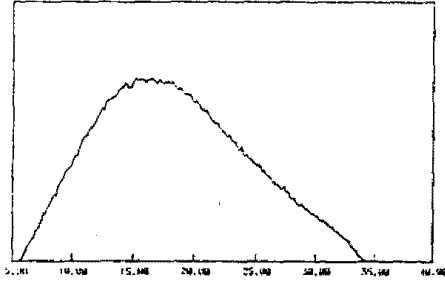
(a) 기판온도 150℃



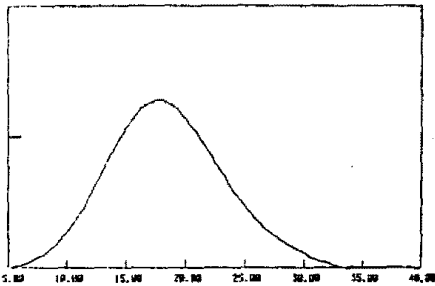
(b) 기판온도 240℃

[그림 6] 열처리온도변화에 따른 ZnO의 XRD

그림7은 증착된 ZnO박막의 기판과의 수직도를 평가하기 위해 어닐링 전후의 rocking curve를 나타낸 것으로 어닐링 전의 표준편차는  $6.2^\circ$ 이고,  $300^\circ\text{C}$  산소 분위기에서 어닐링 한 후는  $4.9^\circ$ 로 기판에 수직한 (002)면의 성장이 양호해짐을 알 수 있다.



(a) 어닐링전 ( $\sigma = 6.2^\circ$ )

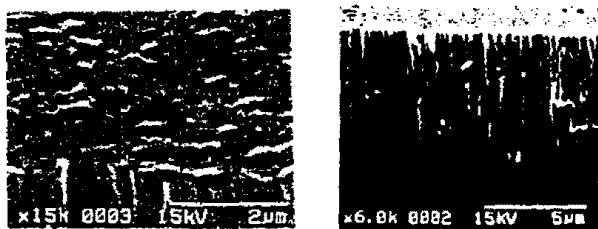


(b) 어닐링후 ( $\sigma = 4.9^\circ$ ) ( $300^\circ\text{C}$  산소분위기)

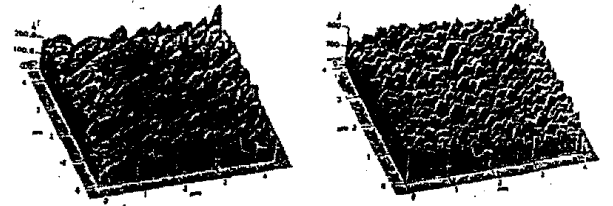
[그림 7]. ZnO 박막의 Rocking Curve

### 3.2.2. ZnO 박막의 구조적인 분석

그림8, 그림9는 증착된 박막의 표면사진으로 SEM으로 관찰된 박막은 columnar 구조를 가지며 AFM에 의해 관찰된 표면의 rms roughness는 각각  $32 \text{ \AA}$ ,  $69 \text{ \AA}$ 이다. 이것은 낮은 온도에서 증착된 박막이 더욱 낮은 값을 나타낸다. 이론적으로 막이 실온으로 냉각될 때 유도되는 기계적 변형의 효과를 감소시키기 위해 낮은 기판 온도에서 박막을 증착하기를 바라며, 반면에 높은 기판 온도에서 형성된 거칠음(asperities)은 표면의 질을 악화시킨다<sup>[6]</sup>.



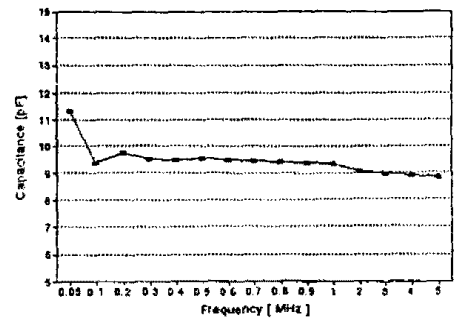
[그림 8] 박막의 구조 분석



[그림 9] AFM에 의한 표면 분석

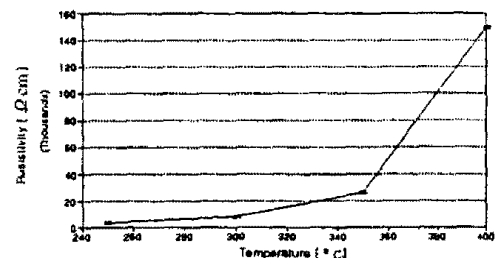
### 3.2.3. 비유전율 및 비저항의 변화

그림10은 주파수의 변화에 대한 유전율의 변화를 나타낸 그림으로 비유전율은 100KHz-5MHz에서 8.9-9.8 범위의 비교적 안정한 비유전율의 값을 보인다. 이는 마이크로파 응용에 있어서 주파수에 대한 임피던스의 안정화라는 잇점이 있다. 또한 유전상수는 주파수의 함수로서, 이들 박막의 dielectric behavior는 증착 후 어닐링에 주로 지배된다.



[그림 10]. ZnO박막의 주파수에 따른 유전율의 변화

그림11은 어닐링온도의 변화에 대한 비저항의 변화를 나타낸 그림으로 온도가 증가함에 따라 비저항은 크게 증가하는 경향을 보이며  $400^\circ\text{C}$ 에서  $1.5 \times 10^5 \Omega\text{cm}$  정도의 값을 보인다. 이는 산소가 ZnO 표면상에 억셉터 작용하여 화학적으로 흡수되기 때문에 표면의 구조적인 변화로 인하여 비저항이 증가된다고 사료된다.



[그림 11] ZnO박막의 비저항의 변화

#### 4. 결론

RF magnetron sputtering법으로 유리기판위에 제조한 ZnO 박막의 증착변수에 따른 c축 배향성에 관한 연구 결과는 다음과 같다.

- [1] 입력전력이 증가함에 따라 (002)면의 성장이 향상되며 190[W]에서 가장 양호한 (002)면의 성장을 보였다.
- [2] 기판온도는 박막의 성장시 가장 큰 영향을 미치는 변수로서 150℃ 정도의 상대적으로 낮은 기판온도에서 (002)면의 성장이 우수하였다.
- [3] Ar/O<sub>2</sub>비는 산소비의 증가에 따라 다른 (002)면의 성장이 더욱 뚜렷해지며, Ar/O<sub>2</sub>비가 50:50일 때 타겟-기판의 거리는 55mm에서 강한 c축 성장을 나타내었다.
- [4] 유전상수의 주파수의존성은 100KHz-5MHz의 범위에서 비유전율이 8.9-9.8로 비교적 안정한 상태를 나타내었다.
- [5] 제조된 ZnO박막은 순수한 산소분위기에 열처리온도가 증가함에 따라 결정성 및 비저항이 크게 증가되었고 전반적인 박막의 특성이 향상된다는 결론을 얻을 수 있었다.

#### 참고 문헌

- [1] Frans C. M. Van De Pol, "Thin-Film ZnO properties and Applications", Ceramic Bulletin, Vol. 69, No. 12, 1990.
- [2] B.T.Khuri-Yakub, G.S.Kino, and P.Galle, "Studies of the optimum conditions for growth of rf-sputtered ZnO films", J. Appl. Phys. Vol. 46, No. 8, 1975.
- [3] F.C.M. Van De Pol, F.R. Blom and TH.J.A.B. Popma, "R.F. Planar Magnetron sputtered ZnO Films I : Structural", Thin Solid Film, 204, pp349-364, 1991
- [4] Kenzo Ohji, Osamu Yamazaki, Kiyobata Wasa and Shigeru Hayakawa, "New sputtering system for manufacturing ZnO thin film SAW devices", J. Vac. Sci. Technol. 15(4), p1601, 1978.

- [5] P.S. Vincett, W.A. Barlow and G.G. Roberts, "Structure and properties of vacuum-deposited thin films: A new basic relationship", J. Appl. Phys. Vol. 48, No. 9, 1977.
- [6] Yasuhiro Igasaki and Hiromi Saito, "The effects of deposition rate on the structural and dielectrical properties of ZnO:Al films deposited on (11 $\bar{2}$ 0) oriented sapphire substrates", J. Appl. Phys. 70(7), 1991.