

대향타겟식 스퍼터법으로 증착된 ZnO/Glass 박막의 결정학적 특성에 관한 연구

금민종 · 성하윤 · 손인환* · 김경환

경원대학교 전기전자공학부, *신성대학 전기과
(2000년 2월 24일 접수)

Crystallographic characteristics of ZnO/Glass thin films deposited by facing targets sputtering system

M. J. Keum, H. Y. Seong, I. H. Son,* and K. H. Kim

Department of Electrical & Electronic, Kyungwon University,

*Department of Electrical Engineering, Shinsung College

(Received February 24, 2000)

요 약 - SiO₂/Si 기판과 비정질 slide glass 기판 위에 대향타겟식스퍼터법(FTS법)을 이용하여 sputtering current 0.1~0.8 A, 방전 가스압 0.5~3 mTorr, 기판온도 R.T~400°C에서 ZnO 박막을 증착하였다. sputtering current 0.4 A, 가스압력 0.5 mTorr, 기판온도 300°C에서 증착된 ZnO/glass 박막과 ZnO/SiO₂/Si 박막의 $\Delta\theta_{50}$ 은 3.8°와 2.98°를 각각 나타내었다. 이러한 조건에서 FTS법은 비정질 slide glass 기판 위에서도 우수한 c-축 배향성을 갖는 ZnO 박막을 제작할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

Abstract - ZnO thin films were deposited on amorphous slide glass and SiO₂/Si substrates by Facing Targets Sputtering method with sputtering current 0.1~0.8 A, working pressure 0.5~3 mTorr and substrate temperature R.T~400°C. When the sputtering current was 0.4 A, working pressure was 0.5 mTorr and substrate temperature was 300°C, $\Delta\theta_{50}$ value of ZnO/glass and ZnO/SiO₂/Si thin film was 3.8° and 2.98°, respectively. In these conditions, we knew that ZnO thin film were deposited with good c-axis orientation on amorphous slide glass by FTS system.

1. 서 론

ZnO 박막은 대칭 육방정계(hexagonal)로써 결정 구조에서의 이방성, 비화학적결합 구조, 높은 굴절율과 압전 결합계수, 다양한 전기적 광학적 그리고 탄성 파적 성질 때문에 현재 여러 응용 분야에서 각광을 받고 있는 재료중의 하나이다 [1]. ZnO 박막은 기판에 수직인 결정학적 c-축으로 우선 방위 현상(preferred orientation)을 나타내며 압전 특성을 이용하여 응용을 할 경우 높은 압전 결합계수와 비저항이 요구된다.

그러나 이 c-축 배향성은 ZnO 막의 형성 조건에 의해 큰 차이가 있다. 특히 스퍼터법을 이용해 ZnO 막을 형성하는 경우 기판온도, 막 축적 속도, 기판의 배치 및 스퍼터 가스압 등의 스퍼터 조건이 c-축 배향에

영향을 미친다고 보고 [2]되고 있지만, 박막을 증착하고 자하는 기판의 위치가 플라즈마에 노출되는 공간상에서 이루어지는 스퍼터법의 경우에는 플라즈마내 고에너지 입자들의 기판 충돌로 인한 막 손상이 불가피하게 발생되어 고품위 박막 제작에는 한계가 있다.

또한 자체 발생수단이 타겟 표면을 국소적으로 가둔 공간자장을 형성하는 구조이기 때문에 기판표면 방향으로 형성되어 있는 자력선에 구속된 높은 에너지 입자인 γ -전자가 증착 표면을 충돌하는 것에는 변함이 없으며 스퍼터시 타겟으로부터 방출되는 음의 하전입자가 음극 강하부에서 가속되기 때문에 타겟 인가전압에 상당하는 에너지를 얻게 되어 플라즈마로 입사하게 된다. 이러한 높은 에너지를 갖는 입자는 긴 평균자유행정을 갖기 때문에 에너지를 잃지 않은 상태로 플라즈마를 통과할 수

있고 이때 타겟과 마주보고 있는 전극에 높은 에너지를 가진 채로 충돌하게 된다.

특히 음이온은 질량이 크기 때문에 전자와 같이 자체에서 간단히 없앨 수가 없다. 또한 가스 입자와의 충돌에 의해 중성화되기 때문에 기판이 타겟과 마주보게 배치되어 있는 경우에는 이러한 음이온 등의 높은 에너지를 갖는 입자들의 기판 충돌을 억제하는 것은 매우 어렵게 된다.

마그네트론 스퍼터의 경우 타겟 뒷면에 영구자석을 장착하여 타겟 부근의 플라즈마 밀도를 최대한 높게 하였으며, 동시에 타겟으로부터 방출되는 γ 전자 등의 높은 에너지입자들의 기판 충돌을 억제할 수 있게 하였다. 그러나 영구자석의 pole 중심부에서는 γ 전자를 타겟 부근에서만 구속하기 어렵기 때문에 이러한 γ 전자들의 기판 충돌을 억제하긴 힘들다.

따라서 γ 전자를 구속함과 동시에 높은 에너지를 갖는 입자들의 기판 충돌을 최대한 억제할 수 있는 스퍼터링 장치의 개발은 필연적이라 할 수 있다.

본 연구에서는 스퍼터를 이용한 박막 제작에 있어서 발생하는 높은 에너지를 갖는 입자들의 기판 충돌을 최대한 억제할 수 있는 대향타겟식스퍼터 장치[3, 4]를 이용하여 SiO_2/Si 기판과 비정질 slide glass 기판상에 각각 ZnO 박막을 증착하여 기판의 종류 및 증착 조건에 따른 특성변화를 연구하였다.

2. 실험

스퍼터링을 이용한 박막의 증착에는 증착 조건에 따라 막의 특성이 매우 민감하게 변화한다. 따라서 증착 조건에 따른 특성변화를 알아보기 위해서는 각각의 변수에 대해서 독립적이어야 할 필요가 있다. 본 연구에서는 증착조건을 독립적으로 제어하며, 각각의 조건에 따른 증착거동을 보다 객관적으로 고찰할 수 있는 스퍼터링 장치인 대향타겟식 스퍼터링 장치를 이용하여 ZnO 박막을 제작하였다.

그림 1은 본 실험에서 사용된 대향타겟식스퍼터 장치의 개략도를 나타낸 것이다. 두 개의 타겟 사이에 구속된 γ 전자의 왕복 cyclotron 운동에 의해 낮은 가스압력에서도 다른 스퍼터링 [5] 보다 높은 증착 속도를 보인다. 따라서 가스 압력을 1 mTorr 이하인 0.1 mTorr 부터 3 mTorr까지, 기판 온도(T_s)는 R.T에서 350°C까지, sputtering current는 0.1~0.8 A로 변화시켜가며 막

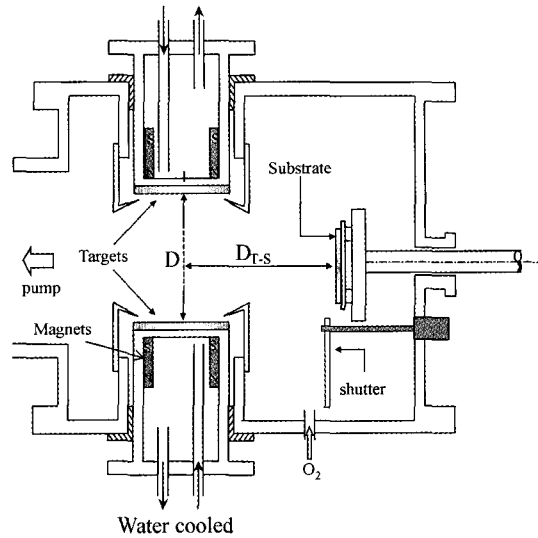


그림 1. 대향타겟식스퍼터링 장치의 개략도

표 1. 증착 조건

Deposition parameter	Conditions
Targets	Zn(4N, 99.99%) slide glass
Substrate	SiO_2/Si
Target-Target Distance	100 mm
Targets-Substrate Distance	100 mm
Sputtering Gas	$\text{O}_2(4\text{N}, 99.99\%)$
Base Pressure	8×10^{-7} Torr
Discharge Pressure	0.5~3 mTorr
Substrate Temperature	R · T~400°C
Confining Magnetic Flux	200[Oe]
Sputtering Current	0.1~0.8[A]

을 제작하였다.

표 1은 본 실험에서의 증착 조건을 나타낸 것이다. 증착한 ZnO 박막의 c-축 우선배향성을 알아보기 위해 X선 회절 분석기(X-ray diffractometer)를 사용하여 rocking curve를 통해서 우선배향성의 정도를 관찰하였다. $\theta/2\theta$ scan에서 관찰되어지는 ZnO 박막의 (0002)면 회절 peak가 나타나는 2θ 위치에 X선 검출기를 고정시키고 시료를 θ scan하면 gaussian distribution에 가까운 X선 강도의 분포를 얻을 수 있는데, 이때 측정된 결과를 gaussian distribution로 근사하여 c-축 우선배향성의 정도($\Delta\theta_{50}$)를 구하는 방법이다. 이 $\Delta\theta_{50}$ 의 값이 작을수록 특정 결정면이 기판에 평행한, 즉 기판면에 대한 특정 결정축의 수직인 정도가 우수함을 나타낸다. 증착된 막의 두께는 Tencor의 Alpha-step 500을 이용하여 측정하였으며, 막의 표면은 SEM을 이용하여 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 막 두께 분포 및 증착율

그림 2는 slide glass 기판상에 증착된 ZnO 박막의 두께 분포를 나타낸 것이다. 기판 중심부를 1로 하였을 때 가장자리의 두께 편차를 나타낸 것으로서 제작된 박막의 두께 분포가 매우 균일함을 알 수 있다.

일반적인 스퍼터법으로 박막을 제작할 경우와 같이 타겟 표면으로부터 스퍼터 입자가 여현층을 따라 방출되어 증착되지만 대향타겟식스퍼터의 경우에는 두 개의 타겟이 마주보고있는 상태에서 기판의 위치를 타겟 주위에 놓기 때문에 막 두께 분포가 그림 2와 같이 기판 전체의 면적에 매우 균일하게 증착할 수가 있는 것이다.

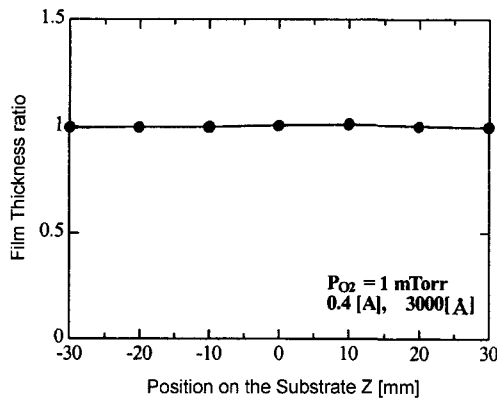


그림 2.

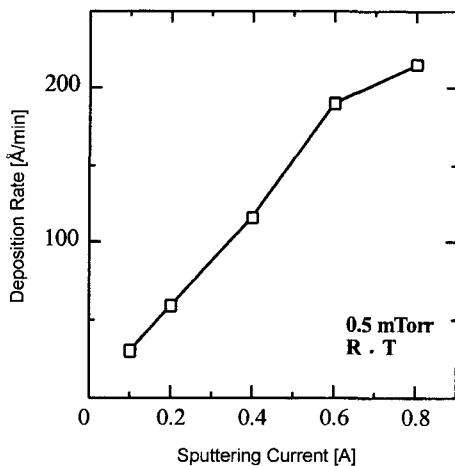


그림 3. 스퍼터링 전류에 따른 증착율 변화

그림 3에는 sputtering current에 따른 증착율을 나타낸 것이다.

sputtering current가 0.4 [A] 이상에서부터는 증착속도가 산소가스만을 사용한 기존의 스퍼터법 [5]에서 나타나는 증착속도에 비해 수배 높은 것을 알 수 있다. 이는 0.5 mTorr의 낮은 가스압력하에서도 γ 전자가 타겟 사이를 왕복 cyclotron 운동을 진행하여 산소가스의 이온화를 촉진시키기 때문이다.

3.2. 증착조건에 따른 ZnO/glass의 결정학적 특성변화

그림 4는 막 두께(δ) 3000 Å, 가스압력 1 mTorr, 기판온도 300°C일 때 sputtering current를 변화시켜 가며 제작한 ZnO 박막의 XRD 결과를 나타낸 것이다.

인가전력에 따른 결정성이나 c-축 우선 배향성의 변화는 주로 인가전력이 낮을 경우 스퍼터링되어 기판에 도달하는 입자들의 운동 에너지(kinetic energy) 또한 낮아지며, 기판에 도달하는 기상입자들의 표면 이동도가 보장되지 않기 때문에 비정질 혹은 결정성이 좋지 않은 박막이 형성되게 된다. 반면에, 인가전력을 증가시킬 경우에는 기판 상에 도달한 원자들의 표면 이동도가 충분히 큰 에너지를 갖게되어 결정질이 우수한 박막을 증착할 수 있게 된다.

그러나 인가 전력을 계속적으로 증가시키면 증착 속도 또한 과도하게 증가하게 되고 기판에 도달한 표면 원자들이 에너지 적으로 안정한 위치를 찾아가기도 전에 다른 입자들의 증착이 일어나게 된다. 따라서 입자

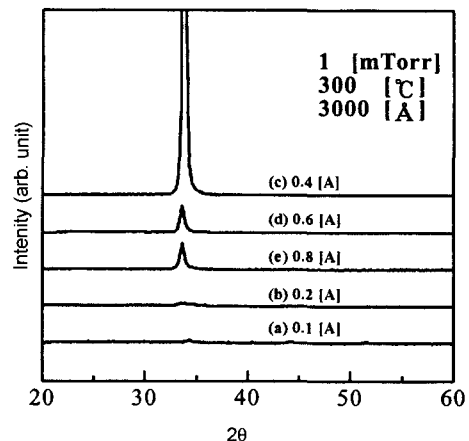


그림 4. 스퍼터링 전류 변화에 따른 ZnO 박막의 XRD 패턴 변화

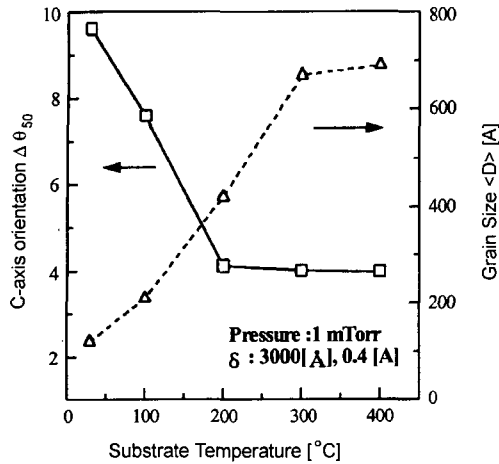


그림 5. 기판 온도에 따른 ZnO 박막의 결정입경 및 c-축 배향성 변화

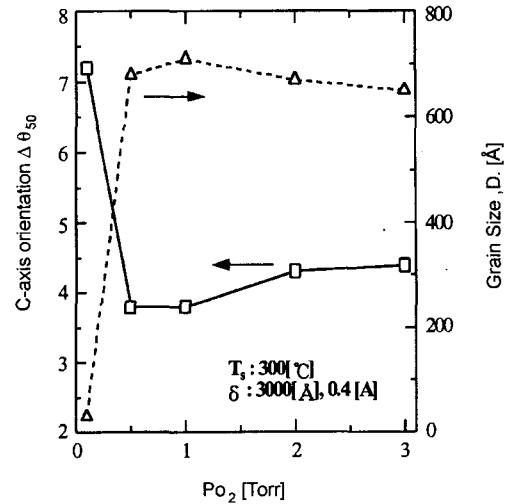


그림 6. 산소가스압력에 따른 ZnO/glass 박막의 결정입경 및 c-축 배향성 변화

들이 안정화되는 위치에서의 결정화를 어렵게 만들어 막의 결정성을 저하시키게 된다.

본 실험의 경우에는 그림에서 나타난 것처럼 sputtering current가 0.4[A]일 때 증착된 ZnO 박막의 (002) peak가 가장 우세하게 나타났다.

그림 5에는 sputtering current 0.4[A], 막두께 3000 [Å], 가스압력 1 mTorr일 때 기판온도에 따른 ZnO 박막의 $\Delta\theta_{50}$ 및 결정입경 $\langle D \rangle$ 를 측정된 것이다.

그림에서 나타난 것처럼 기판 온도의 증가로 인해 스퍼터된 원자가 에너지적으로 안정한 위치를 충분히 찾아 갈 수 있기 때문에 결정성이 양호해지며 증착된 박막의 우선배향성 또한 기판 온도의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타낸다. 본 실험에서는 300°C에서 증착된 막의 c-축 우선 배향성이 가장 우수했다. 또한 기판 온도가 증가할수록 증착되는 막의 결정 입경 또한 증가함을 알 수가 있다. 그림 6은 기판온도 300°C, 막두께 3000[Å], sputtering current 0.4[A] 일 때 가스압력에 따른 $\Delta\theta_{50}$ 및 결정입경 $\langle D \rangle$ 를 나타낸 것이다.

그림 6에 나타난 것처럼 Po₂가 0.1 mTorr의 낮은 상태에서 결정질 박막의 증착이 가능함을 알 수 있으나 소자로의 적용엔 적합하지가 않다. 그러나 가스압력 0.5~1 mTorr의 압력에서 제작된 막의 $\Delta\theta_{50}$ 은 4° 미만의 양호한 값을 나타내고 있다. 가스압력이 1 mTorr 이상일 경우에는 기판에 도달하는 입자의 에너지가 작아 양호한 c-축 배향성을 갖는 박막의 증착이 어려운

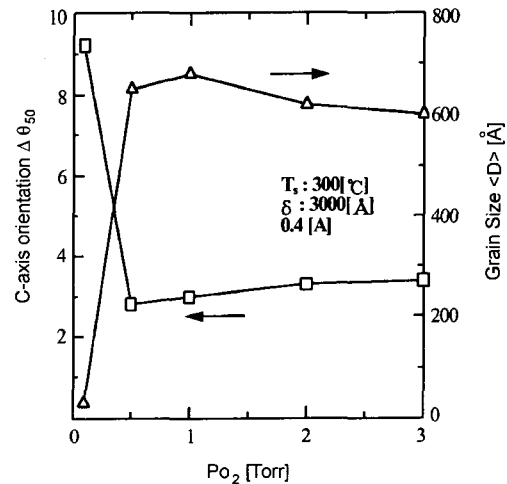


그림 7. 산소가스압력에 따른 ZnO/SiO₂/Si 박막의 결정입경 및 c-축배향성 변화

것으로 사료된다. 따라서 대향타겟식스퍼터장치를 이용하여 ZnO 박막을 제작하는 경우 0.5~1 mTorr의 낮은 가스압력하에서도 c-축 배향성이 우수한 ZnO 박막을 제작할 수 있음을 알 수 있었다.

3.3. 증착조건에 따른 ZnO/SiO₂/Si의 결정학적 특성변화

그림 7은 SiO₂/Si 기판상에 증착된 ZnO 박막의 $\Delta\theta_{50}$ 및 결정입경 $\langle D \rangle$ 의 결과를 나타낸 것이다. 막두께

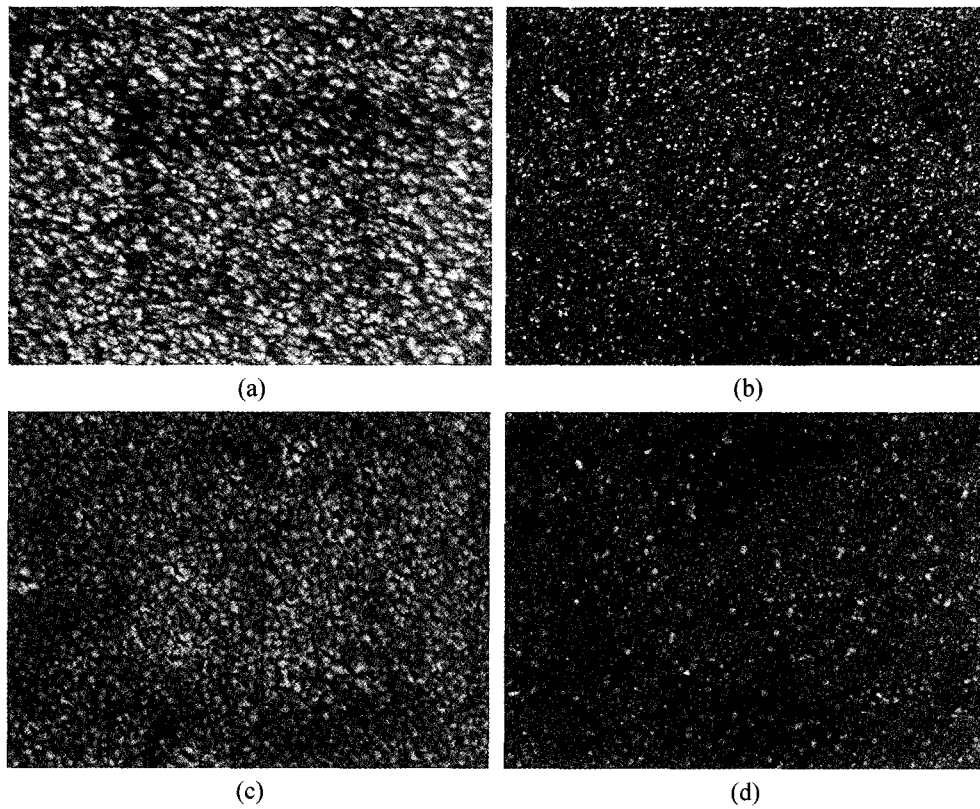


그림 8. 산소가스압력 1 mTorr, 기판온도 300°C와 sputtering current, (a) 0.4[A], SiO₂/Si 기판 (b) 0.4[A], glass 기판, (c) 0.2[A], SiO₂/Si 기판, (d) 0.2[A], glass 기판상에 제작된 ZnO 박막의 SEM 측정 결과

(δ) 3000 Å, sputtering current 0.4[A], 기판온도(T_S) 300°C일 때 P_{O2}를 변화시켜가며 제작한 slide glass 기판상의 ZnO 박막과 비교해 볼 때 c-축 배향성이 우수함을 알 수 있다. 그러나 c-축 우선배향의 차이가 약 1°로서 slide glass 기판에서도 양호한 ZnO 박막을 제작할 수가 있다.

그림 8은 ZnO/glass와 ZnO/SiO₂/Si 박막의 표면을 SEM 촬영한 결과이다. 각각은 300°C, 1 mTorr에서 (a) 0.4[A], SiO₂/Si, (b) 0.4[A], glass (c) 0.2[A], SiO₂/Si, (d) 0.2[A], glass 기판상에 ZnO 박막을 증착한 것이다. (a), (b), (d)는 증착막의 표면에서 미세공극(micropore)을 발견할 수 없으나 (c)의 경우에는 미세공극을 다량 갖고 있음을 알 수 있다.

또한 slide glass 기판이나 SiO₂/Si 기판 모두 매끄러운 표면이 형성되는 것을 알 수 있다. 따라서 SiO₂/Si 기판과 glass 기판상에 대향타겟식스퍼터법을 이용하여 ZnO 박막을 증착하는 데는 c-축 우선배향성이나 표

면 형상이 크게 차이가 나지 않음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 대향타겟식 스퍼터법을 이용하여 높은 에너지를 갖는 입자들의 기판 충돌을 최대한 억제한 상태에서 ZnO 박막을 증착하였으며, 막 두께 3000 Å, 기판 온도 300°C인 경우 ZnO/glass, ZnO/SiO₂/Si 박막 모두 가장 낮은 Δθ₅₀을 나타내었다. 또한 slide glass와 SiO₂/Si 기판에 따른 다결정 ZnO 박막의 증착 거동을 살펴본 결과, 산소 가스압력 1 mTorr이하, 기판 온도 300°C, 두께 3000 Å인 경우 Zn 타겟을 이용하여 ZnO/glass 박막을 증착하는 경우에도 c-축 우선배향성이 우수하게 나타났다. 따라서 본 연구에서 사용된 대향타겟식 스퍼터법은 wafer나 sapphire, LiNbO₃ 등 고가의 기판보다 경제적으로 저렴한 slide glass를 기판으로 사용, annealing을 하지 않은 상태에서도 우수한

박막을 제작할 수 있음을 확인하였다.

참고문헌

- [1] Y. Igasaki and H. Saito, J. Appl. Phys., **70**, 3-613 (1991).
- [2] F. S. Jickernell, IEEE Trans. Sonic, Ultrason., vol. SU-32, 621 (1985).
- [3] Nakagawa. S, Naoe. M, "Control of nano- structure of the initial growth layers of Co-Cr thin films deposited by facing targets spu- ttering," Thin solid film, vol. 1, No. 4, pp. 595 -599 (1998).
- [4] Kim Kyung-hwan, KIEE, "Preparation of Co- Cr Thin Films by Facing Targets Sputtering," vol. 11, No. 5, pp. 418-422 (1998).
- [5] 「スパッタ法による薄膜作成技術」, 総合技術資料集, 経堂開発センター 出判部, 1982-91, pp. 29-80 (1985).