

RF 스퍼터를 이용하여 ZnO 증착 시 기판의 냉각율이 박막의 c-축 배향성에 미치는 영향

論 文

55C-12-3

Effects of Cooling Rate of Pre-heated Substrate on C-Axis Orientation of ZnO Prepared by RF Sputter Deposition

朴成賢^{*} · 李能憲^{*}

(Sung-Hyun Park · Neung-Hun Lee)

Abstract - ZnO thin films were prepared by RF magnetron sputter deposition on p-Si(100) wafer with various cooling rates of substrate temperature such as the substrates were pre-heated to 400 °C before the deposition and then cooled down naturally or slowly to 300 °C, 200 °C, 100 °C, and R.T. by the temperature controller during the deposition. Crystalline and micro-structural characteristics of the films were investigated by XRD and SEM. ZnO films which cooled down naturally or slowly by the temperature controller during the deposition, especially the film were deposited with cooling down from 400 °C to 200 °C slowly, showed the most outstanding c-axis preferred orientation.

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

1. 서 론

ZnO 박막은 결정구조의 이방성 및 비화학양론적 결합 구조, 넓은 밴드 갭 에너지, 광학적 투광성, 큰 압전상수 등의 특성으로 인하여 SAW(surface acoustic wave) 필터 및 BAW(bulk acoustic wave) 소자, 마이크로 액츄에이터, 가스 센서, 태양전지용 투명전극, 발광 다이오드 등에 널리 응용되고 있다.[1-5]

ZnO 박막을 형성하는 방법으로는 e-beam evaporation 법과 CVD(chemical vapor deposition) 법, 스퍼터링 법 등이 주로 사용되고 있으며, 특히 ZnO 타겟을 이용하여 반응성 가스로 Ar과 O₂의 혼합가스를 사용하는 RF 마그네트론 스퍼터링 법은 장치가 단순하고, 높은 증착율과 넓은 증착면적을 가지며, 우수한 배향성을 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 power와 증착압력, 혼합가스 비율, 기판온도, 타겟과 기판 사이의 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 SAW 필터와 FBAR(film bulk acoustic wave resonator) 소자 등에 응용되기 위해서는 우수한 c축 배향성을 갖는 ZnO 박막이 요구되고 있다. 또한, ZnO 박막의 c축 배향성을 향

상시키기 위해서 ALD(atomic layer deposition)나 PLD(pulsed laser deposition)를 RF 스퍼터와 연계해서 이용하는 2단 증착법과 같은 연구가 많이 진행되고 있다.[8-11]

본 연구에서는 SAW 필터나 FBAR device에 응용하기 위한 목적으로 우수한 c축 배향성을 갖는 ZnO 박막을 형성하기 위해서 RF 마그네트론 스퍼터링 법을 이용하여 증착 중 기판온도를 다양하게 변화시키면서 증착하였고, 이를 XRD(X-ray diffraction)와 SEM(scanning electron microscope)을 이용하여 각 조건에 따라 증착된 ZnO 박막의 결정성 및 미세구조를 분석하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 그림 1과 같은 구조의 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 ZnO 박막을 증착하였다. 기판으로는 4인치 p-Si(100) 웨이퍼를 아세톤과 알코올, 초순수에 세척하여 질소가스에 송풍건조 후 사용하였고, 타겟 물질로는 순도 99.999%, 4 인치 ZnO 타겟(고순도화학)을 사용하였다. 증착 전 진공 챔버 내의 진공은 5.0×10^{-7} Torr 이하로 유지한 후 MFC(mass flow controller)를 이용하여 반응성 가스인 Ar과 O₂의 혼합가스를 주입하였다. 증착 전 기판온도를 온도 조절기(temperature controller)를 이용하여 일정 온도에 맞춘 뒤 RF power 200W, 증착압력 15 mTorr, 기판과 타겟 사이 거리 10.5 cm에서 기판온도를 다양하게 변화 시키면서 증착하였다. 증착 중 일정하고 균일한 박막을 얻기 위해 기판을 15 rpm의 속도로 회전시켰다. 표 1에 ZnO 박막의 기본 증착조건과 다양한 기판온도 변화 조건을 나타내었다.

각 증착조건에서 제작된 박막은 Alpha-step(Tencor사)을 이용하여 두께를 측정하였고, XRD(DMAX2200, Rigaku사)를 이용하여 2 θ 와 rocking curve(θ) 등을 측정하여 결정성 및 우선 배향성을 조사하였으며, SEM(S4700, Hitachi사)을

[†] 교신저자, 正會員 : 暎園大 工大 電氣電子工學科 博士課程

E-mail : ttudolii@chol.com

* 正會員 : 暎園大 工大 電氣電子工學科 教授 · 工博

接受日字 : 2006年 9月 18日

最終完了 : 2006年 10月 16日

이용하여 표면형상 및 미세구조를 관찰하였다.

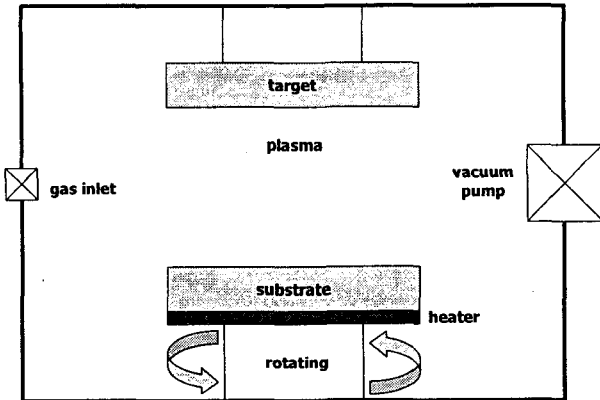


그림 1 RF magnetron sputter의 구조.
Fig. 1 Structure of RF magnetron sputter.

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 400 °C to 300 °C, TC 400 °C to 200 °C, TC 400 °C to 100 °C, TC 400 °C to RT, TC 400 °C to RT, NC

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 증착 전 미리 가열된 기판에 RF 마그네트론 스퍼터링 법을 이용하여 ZnO를 증착할 때 시간에 따른 기판의 냉각 속도가 ZnO 박막의 c축 배향성에 미치는 영향을 알아보기 위해서 그림 2와 같은 다양한 기판의 냉각 조건으로 실험하였다. 또한 증착 중 기판을 냉각하는 것과 기판온도를 유지하는 것을 비교하기 위하여 기판을 상온 및 200 °C, 400 °C로 유지하며 증착하였다. 본 연구에 사용된 증착 장비에는 별도의 냉각 장치가 달려 있지 않은 관계로 가장 빠른 냉각 조건은 T400NC와 같이 기판온도 400 °C에서 자연적으로 냉각시키는 것이며, 온도변화 곡선은 지수함수적인 특성을 보였으며, 2시간 증착 후 기판온도는 약 71 °C 정도로 나타났다. 냉각속도를 더 느리게 하기 위해서 T400TC나 T400to100TC, T400to200TC, T400to400TC와 같

이 기판온도 400 °C에서 온도조절기를 이용하여 기판가열기에 입력되는 전류량을 조절 하여 기판이 냉각 되는 속도를 조절하였다. T400TC의 경우에는 증착시간이 약 70분을 지날 무렵 기판의 냉각속도가 온도조절기의 지시 값에 따르지 못하는 현상이 발생하였으며, 2시간 증착 후 기판온도는 약 89 °C 정도로 나타났다. 또한 T400to100TC도 증착시간이 105분이 지날 무렵 같은 현상이 발생하였으며, 2시간 증착 후 기판온도는 약 114 °C 정도로 나타났다.

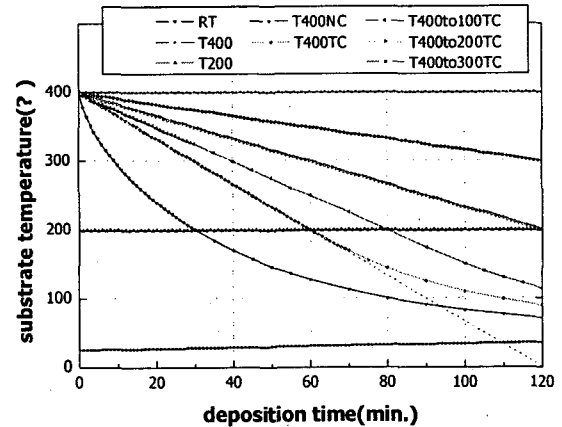


그림 2 증착 시간의 증가 따른 기판의 온도변화.
Fig. 2 Temperature changes of substrate depending on deposition time.

다음은 각각의 기판온도 변화에 따라 증착된 ZnO 박막의 XRD 2θ 측정 결과를 그림 3에 나타내었다. 기판온도를 상온이나 200 °C, 400 °C로 유지 하는 것보다 400 °C에서 냉각하면서 증착한 박막의 ZnO (002) 결정입자의 peak의 세기가 몇 배 이상 더 높게 나타났다. 특히 400 °C에서 200 °C 까지 서냉하면서 증착한 박막의 peak의 세기가 가장 높게 나타났으며, 이때 냉각율은 약 -1.67 °C/min.으로 계산되었다.

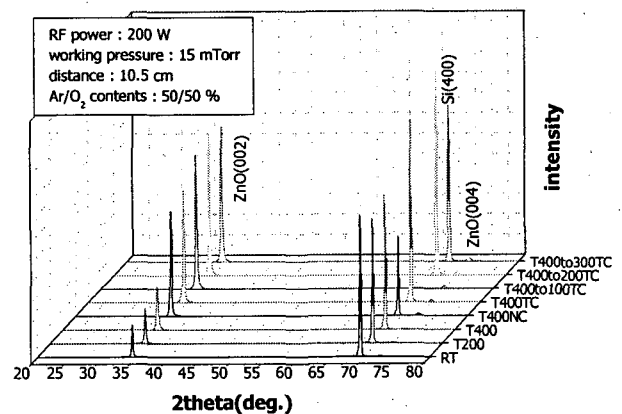


그림 3 XRD 2θ 측정 결과.
Fig. 3 XRD 2θ patterns.

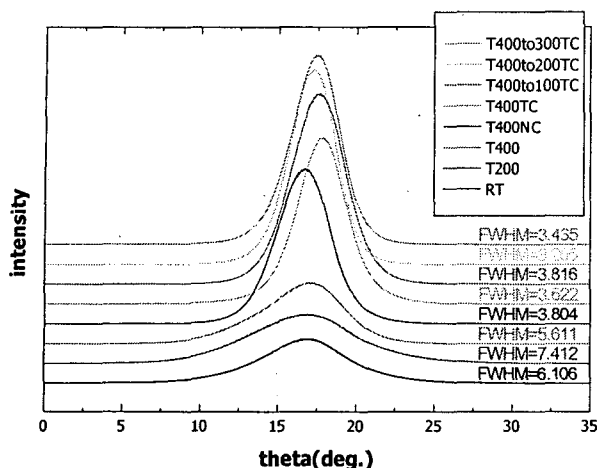


그림 4 XRD rocking curve(θ) 측정 결과와 반가폭.
Fig. 4 XRD rocking curve(θ) patterns and FWHM.

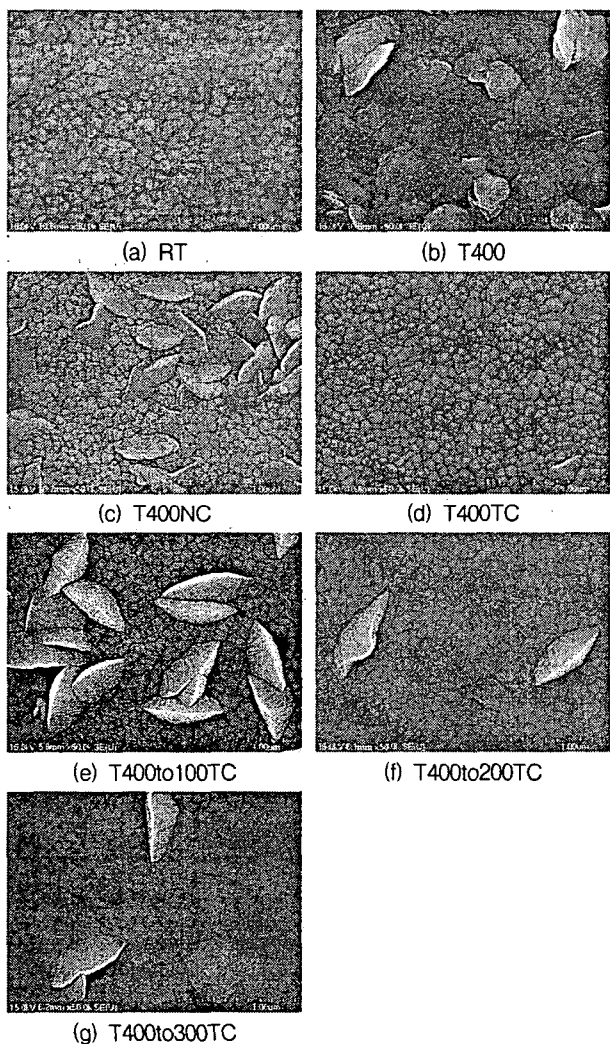


그림 5 ZnO 박막의 표면 미세구조.
Fig. 5 SEM micrographs(plain view) of ZnO thin films.

다음은 각각의 기판온도 변화에 따라 증착된 박막의 ZnO (002) 결정방향에 대한 XRD rocking curve(θ)와 우선 배향성의 정도를 나타내는 반가폭(FWHM, full width half maximum)을 측정하여 그림 4에 나타내었다. 대체적으로 기판을 냉각시키면서 증착한 박막의 반가폭이 4° 이내로 우수하게 나타났으며, 특히 400 °C에서 200 °C까지 서냉하면서 증착한 박막의 반가폭은 3.265° 정도로 가장 우수하게 나타났다.

다음은 각각의 기판온도 변화에 따라서 증착된 박막의 SEM 관찰 결과를 그림 5에 나타내었다. 5(a) RT와 같이 기판온도를 상온으로 유지하며 증착한 박막에 비해 기판을 400 °C에서 냉각시키며 증착한 박막의 입자의 크기(입경)가 더 조밀하게 나타났다. 5(b) T400의 경우 입경은 매우 작고 조밀하나 증착 중 과도한 기판온도로 인하여 입자들끼리 뭉쳐진 형상을 보이고 있으며 박막의 표면 상태도 매우 거친 모습을 보였다. 기판을 200 °C 이상에서 증착할 경우 나타나는 silk warm과 같은 형상은 본 연구에서는 증착초기에 기판의 온도를 400 °C로 올린 경우 전부 나타났는데, 이는 XRD 2θ 상에서 나타나는 ZnO (004) 결정입자로 추측된다.[12-13]

다음은 각각의 기판의 온도변화에 따라 증착된 ZnO 박막의 증착을 및 XRD rocking curve의 반가폭, 기판의 냉각속도 변화를 그림 6에 나타내었다. 기판의 온도를 일정 온도에서 유지할 경우 온도 증가에 따라 증착율은 증가하였고, 기판의 온도를 일정 온도에서 냉각할 경우 냉각속도가 느릴수록 증착율은 조금씩 증가하였다. 대체적으로 증착하는 동안 기판을 400 °C에서 냉각시킨 경우의 ZnO (002) 결정입자의 XRD rocking curve의 반가폭이 낮게 나타남으로써 c축 우선배향성이 4° 이내로 우수하게 나타났다.

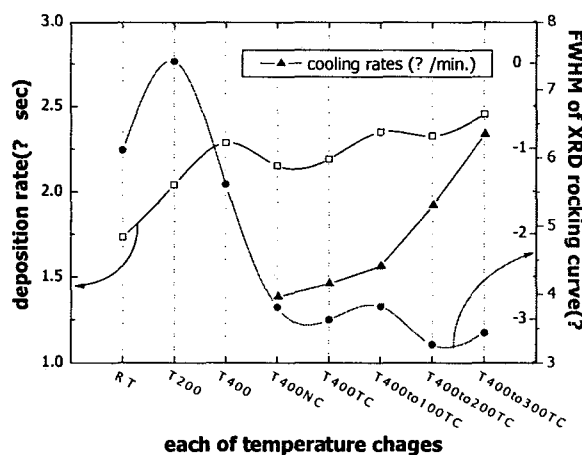


그림 6 각각의 기판온도 변화에 따라 증착된 ZnO 박막의 증착율 및 XRD rocking curve의 반가폭, 기판의 냉각속도 변화.

Fig. 6 Variation of cooling rates, FWHMs of XRD rocking curve, and deposition rates depending on each of temperature changes of substrates.

위의 실험 결과를 통해 다음과 같이 추론해 보았다. 증착 중 기판을 냉각시키면서 ZnO를 증착 할 경우 증착 초기에는 타겟에서 스퍼터링되어 기판에 도달한 입자들의 높은 온도로 인하여 기판에서의 표면 이동도가 증가하게 되고, 결합 시에도 충분한 에너지를 공급하여 입자간의 결합력이 향상되어 결정화가 쉬워지게 되어 입경이 일정하고 밀도가 좋은 층이 형성되고, 이러한 층은 추후 쌓여지는 층의 결정성을 높이는 역할도 하게 된다. 하지만 증착 중 기판을 높은 온도로 계속 유지할 경우, 기판에 도달한 입자들의 표면 이동도와 결합력은 증가하여 상온에서 증착한 것보다 결정성은 좋아지나, 계속 유지되는 높은 기판 온도로 인하여 과도한 에너지 유입에 의한 입자들의 증발이 일어나게 되어 증착 중 기판온도를 낮추는 것보다 결정성이 떨어지게 된다. ZnO 박막의 증착 시 약 400 °C 정도의 기판온도가 상온보다 결정성 향상에 더 도움이 된다는 연구는 꾸준히 보고되어 지고 있다.[14]

3. 결 론

본 연구에서는 증착 전 미리 가열된 기판에 RF 마그네트론 스퍼터링 법을 이용하여 ZnO를 증착할 때 시간에 따른 기판의 냉각 속도가 ZnO 박막의 c축 배향성에 미치는 영향을 알아보았다. 증착 중 기판을 상온이나 200 °C, 400 °C로 유지하는 것보다 400 °C에서 300 °C나 200 °C, 100 °C, 상온으로 냉각시키면서 증착한 ZnO 박막의 XRD 측정 결과나 SEM 관측 결과가 더 우수하게 나타났다. 특히, 400 °C에서 200 °C로 냉각시키면서 증착한 시편의 경우는 ZnO (002) 결정방향의 XRD rocking curve의 반가폭이 약 3.26 ° 정도로 매우 우수하게 나타났다. 이때 기판의 냉각 속도는 약 -1.67 °C/min. 정도이다. 이러한 결과는 타겟에서 스퍼터링되어 기판에 도달한 입자들간의 증착초기 기판의 높은 온도로 인해 표면 이동도가 증가되고 결합력이 향상되어 고른 입경과 밀도가 조밀한 층을 형성하고 추후 쌓여지는 층의 결정성을 향상 시킨 것으로 생각된다. 향후 이러한 증착법을 SAW 필터 및 FBAR 소자에 적용할 경우 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 범으로 ZnO 박막 제조시 기판온도에 따른 c축 배향성에 관한 연구", *전기전자재료학회 논문지*, Vol. 9, No. 2, p. 196, 1996.
- [9] 박성현, 추순남, 이능현, "압전층의 2단 증착법을 이용한 체적 음향파 박막형 공진기의 제작과 성능향상에 관한 연구", *대한전기학회 논문지*, Vol. 54C, No. 7, p. 308, 2005.
- [10] Jae-Won Kim, Hong-Seong Kang and Sang-Yeol Lee, "Effect of Deposition Rate on the Property of ZnO Thin Films Deposited by Pulsed Laser Deposition", *J. Elec. Eng. & Tech.*, Vol. 1, No. 1, p. 98, 2006.
- [11] A. Doller, Y. Casaux, M. Matecki, and Rodriguez Clemente, "Chemical vapour deposition of polycrystalline AlN films from AlCl₃-NH₃ mixtures", *Thin Solid Films*, Vol. 406, p. 118, 2002.
- [12] Wang Bo, Wang Mei, Wang Ruzhi, Huang Anping, Zhou Hua, Zou Yunjuan, Yan Hui, and Wong Seiping, "The growth of AlN film composed of slikworm-shape grains and the orientation mechanism", *Materials Letters*, Vol. 53, p. 367, 2002.
- [13] Hyoun Woo Kim and Nam Ho Kim, "Structural of room-temperature RF magnetron sputtered ZnO films under different RF powered conditions", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 103, p. 297, 2003.
- [14] F. Chaabouni, M. Abaab, and B. Rezig, "Effect of the substrate temperature on the properties of ZnO films grown by RF magnetron sputtering", *Materials Science and Engineering B*, Vol 109, p. 336, 2004.

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~현재 동 대학원 전기전자공학과 박사과정.

Tel : 031-750-5475

Fax : 031-750-5318

E-mail : ttudolii@chol.com



이 능 헌 (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