

# RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용한 ZnO 박막 증착에 관한 연구

강 창 석 · 김 영 진 · 김 형 준 · 김 윤 호\*

서울대학교 무기재료공학과

\* 한국 과학 기술 연구원

## Deposition of ZnO thin films by RF magnetron sputtering

Chang Seok Kang, Young Jin Kim, Hyeong Joon Kim, Yoon Ho Kim\*

*Dept. of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University*

*\* Korea Institute of Science and Technology*

### 요 약

RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 ZnO 박막을 실리콘 기판과 Corning 7059 유리 기판위에 증착시켜 증착변수에 따른 ZnO 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성을 분석하였다. rf 전력을 증가시키면 따라 c축 배향성이 뛰어난 ZnO 박막을 얻을 수 있었으며,  $2\theta$ 가  $34.4^\circ$  인 피크의 X-ray rocking curve 표준 편차 값은  $6.8-7.2^\circ$  사이에 있었다. 유리 기판위에 증착된 ZnO 박막은 가시광선 영역에서 실험조건에 관계없이 80% 이상의 높은 투광도를 갖고 있었다. ZnO 박막의 비저항 값은 증착 변수인 rf전력과 Ar 압력에 의해 심한 영향을 받고 있었으며  $3 \times 10^2 - 2 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항 영역을 갖고 있었다.

### Abstract

ZnO thin films were deposited on p-Si(100) and Corning glass 7059 by rf magnetron sputtering method. The effect of deposition parameters on the electrical, structural and optical properties were investigated. Highly c-axis oriented ZnO thin films were deposited at high rf power. Standard deviation( $\sigma$ ) of X-ray rocking curve of peak at  $2\theta = 34.4^\circ$  ranged from  $6.8^\circ$  to  $7.2^\circ$ , depending on the deposition condition. ZnO thin films deposited on glass substrate exhibited 80% transmittance in the visible range, regardless of the deposition parameters. Resistivity of ZnO thin films was significantly affected by rf power and Ar pressure, and ranged widely from  $3 \times 10^2$  to  $2 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ .

1. 서 론

ZnO는 에너지 밴드 갭이 3.2eV인 II-VI족 화합물 반도체로서 압전 상수가 높고, 전기 전도도가 크며 광학적 투광성이 큰 재료이다. 따라서 이러한 다양한 특성 때문에 ZnO의 응용 범위는 매우 넓으며, 특히 SAW 소자<sup>1)</sup>와 태양 전지용 투명 전극<sup>1)2)3)</sup>으로의 응용에 대한 연구가 현재까지도 많이 수행되고 있다. ZnO 박막 제조방법으로는 대표적인 것이 스퍼터링법과 CVD 법이다. 그러나 스퍼터링법은 상압 CVD 법에 비해 증착 온도가 낮고, 타겟트의 조성과 박막의 조성이 거의 일치한다는 장점 때문

에 c축 배향성 ZnO 박막의 생산용 장비로는 이 스퍼터링법을 사용하고 있다.<sup>4)</sup> 본 실험에서는 rf 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 ZnO 박막을 제조하고, 증착조건이 ZnO 박막의 물성에 미치는 영향을 규명하여, 각종 응용 분야에 따른 최적 증착조건을 찾고자 하였다. 증착된 ZnO 박막은 X-선 회절 분석기, 자외선/가시광선 광분광기, 주사전자현미경(SEM) 등을 이용하여 구조적, 광학적 특성, 두께 등을 분석하였으며, 전기적 특성은 van der Pauw 방식으로 측정하였다.

## 2. 실험 방법

실험에는 Fig. 1과 같은 rf 마그네트론 스퍼터 장치 사용하였다. 사용한 rf 전력의 주파수는 13.56MHz이며 전극의 지름은 11cm이고 전극간 거리는 4cm로 하였다. 챔버 내부는 자동압력 조절 장치(A-PC: Automatic Pressure Controller)를 이용하여 항상 실험에서 원하는 압력을 일정하게 유지할 수 있었다. 타겟트는 99.999%의 ZnO 분말을 성형, 소결시켜 만들었으며, 타겟트의 뒤에는 과열을 방지하기 위해서 냉각수를 흘렸다. 기판은 코닝 7059 유리와 p-Si(100) 웨이퍼를 사용하였으며, 증착전에 T-CE(Trichloroethylene), 아세톤, 알코올로 세척 하

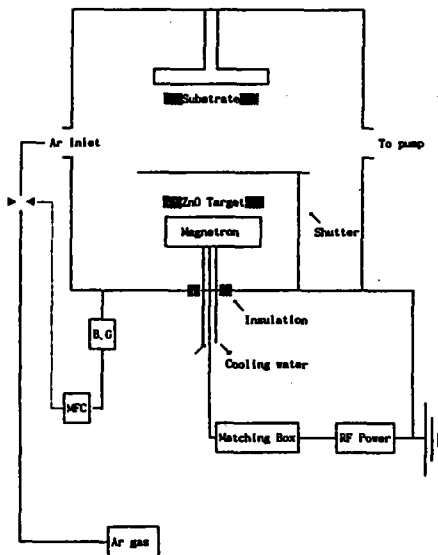


Fig. 1 Schematic diagram of rf magnetron sputtering systems. B.G. : Baratron Gauge, MFC : Flow Controller

였다. 실험변수인 알곤압력과 rf 전력의 범위는 각각 30-120 mTorr와 20W(0.21W/cm<sup>2</sup>)-100W(1.05W/cm<sup>2</sup>)이었으며 기판은 가열하지 않았다.

## 3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 기판에 인위적인 가열을 하지 않았으나 박막 증착 중에는 rf 전력의 인가로 인해 Fig. 2와 같이 80W까지는 직선적으로 기판온도가 증가하다가 그 이상에서는 130°C 정도로 포화되었다. 이와 같은 기판온도 상승의 원인은 여러가지 있으나 주로 타겟트에서 발생한 이차 전자 때문이다. 일반적으로 이온이 타겟트와 충돌시 발생된 이차 전자는 타겟트 전압과 거의 같은 에너지를 갖고 튀어나오며 이들은 타겟트나 가스 원자보다 훨씬 가볍기 때문에 기판까지 거의 충돌없이(즉, 에너지 손실이 거의 없음) 도달하게 되어 기판의 온도 상승을 유발시키게 된다. 그러나 실험에 사용된 마그네트론 스퍼터인 경우는 타겟트의 자계에 의해 이차 전자들이 타겟트 표면에 집중되므로 직접적으로 기판에 충돌하지 않으므로 일반적인 스퍼터링법에 비해서는 온도 상승이 훨씬 적은 편이다.<sup>5)</sup> Fig. 3은 인가된 rf 전력의 증가에 따른 증착 속도의 변화를 보여주고 있다. 결과에서 보듯이 증착속도는 rf 전력의 증가에 의해 거의 비례적으로 증가하고 있으며 그 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다. rf 마그

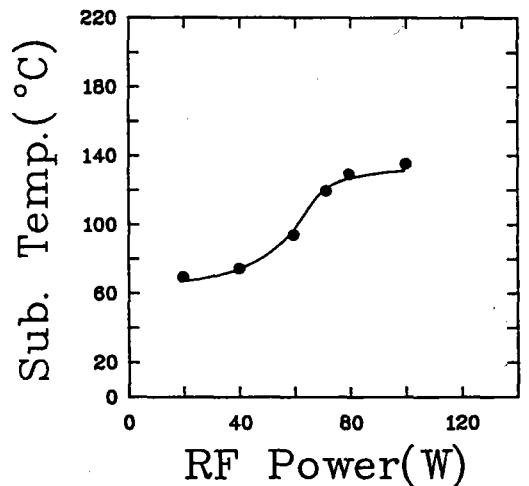


Fig. 2 Unintentional increase in substrate temperature due to the input rf power at 80 mTorr pressure.

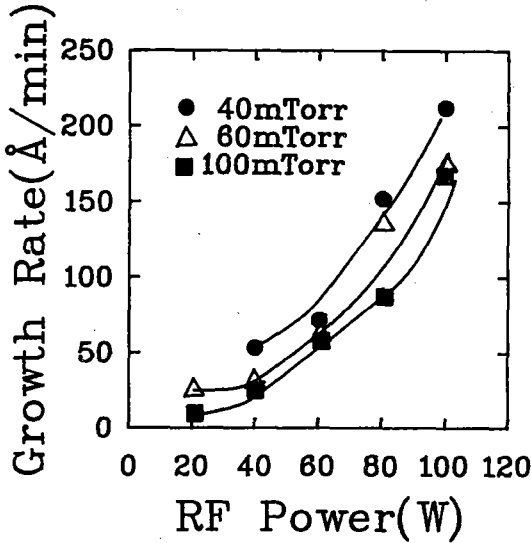


Fig. 3 The growth rate as a function of rf power at the different Ar pressures.

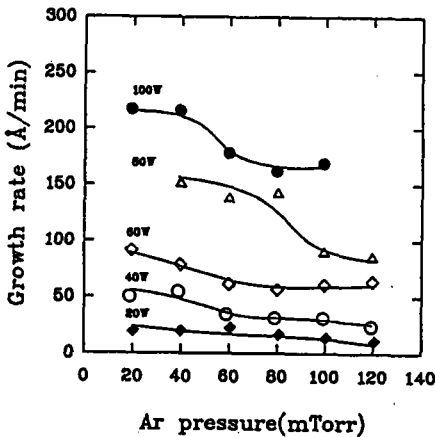


Fig. 4 The growth rate as a function of Ar pressure at the different rf powers.

네트론 스퍼터에서는 rf 전력을 증가 시킴에 따라 타게트의 스퍼터링율(sputtering yield)이 커지고, 타게트에 대한 이온 전류 밀도가 커지므로 스퍼터링되는 속도가 빨라지게 된다. 따라서, 충분히 큰 알곤압력하에서 기판에 증착되는 물질의 양을 Q 라고 하면 다음과 같은 식이 성립된다.<sup>6)</sup>

$$Q \cong k_1 k_2 V_s I_s t / pd$$

여기서,

$k_1, k_2$  : 상수  $V_s$  : 방전전압  $I_s$  : 방전전류

t : 증착시간 p : 스퍼터 가스압력  
d : 타게트와 기판간의 거리

위의 식으로 보아 기판에 증착되는 양은 rf 전력에 비례함을 예측할 수 있으며 이는 Fig. 3의 결과와 거의 일치하고 있다.

다음으로 일정한 rf 전력 조건일 때, 알곤압력의 증가에 따른 증착속도의 변화를 Fig. 4에 나타냈다. 일반적으로 알곤압력이 증가하면, 플라즈마 방전전류의 증가로 인해 타게트로 향하는 이온 전류밀도의 증가에 의해서 증착속도가 증가하는 효과와, 스퍼터링된 입자들과 방전 가스와의 스캐터링(scattering)이 알곤압력의 증가에 따라서 더 심해져서 증착속도가 감소하는 효과가 동시에 나타난다. 따라서 대부분의 실험결과에서는 방전가스의 압력이 작은 영역에서는 방전가스의 증가에 따라 증착속도가 증가하는 이온 전류밀도가 지배적인 영역이 되고, 방전가스의 압력이 더욱 더 증가하면 방전가스와 스퍼터링된 입자의 산란이 지배적인 영역이 되어 증착속도는 방전가스의 압력의 증가에 따라 감소하는 경향을 보인다.<sup>5)</sup> 그런데 본 실험의 결과인 Fig. 4를 보면, 모든 rf 전력 범위에서 알곤압력의 증가에 따라서 증착속도는 감소하는 현상을 보인다.

이같은 실험 결과로부터 본 실험의 조건은 알곤과 스퍼터링된 입자와의 산란이 지배적인 영역이라는 것을 알 수 있었다. 그러나 일정한 rf 전력조건에서 기판과 전극사이의 거리를 3cm로 고정시킨 경우에는, 알곤압력에 따른 증착속도의 그래프는 알곤압력의 증가에 의해 증착속도가 증가했다가 감소하는 일반적인 실험결과와 같이 나타났다. 이로 미루어볼 때, 본 실험에서 알곤의 산란에 의한 효과가 지배적으로 나타난 것은 기판과 전극간의 거리가 4cm로 크기 때문에 스퍼터링된 입자들이 기판에 도달하기 전에 충돌할 확률이 더 커졌기 때문이다.

rf 전력 및 기판온도가 ZnO 박막의 결정화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 40 mTorr의 알곤 압력하에서 rf 전력을 20W-120W까지 바꿔가면서 ZnO 박막을 증착한 후 XRD 분석한 결과를 Fig. 5에 제시하였다. 이 결과를 보면 20W에서는 비정질 ZnO 박막이 증착되었으며 rf 전력을 증가시킴에 따라 80W까지는 c축 배향성이 우수한 박막이 성장하여 (002) 피크만 나오다가 그 이상의 rf 전력에서는

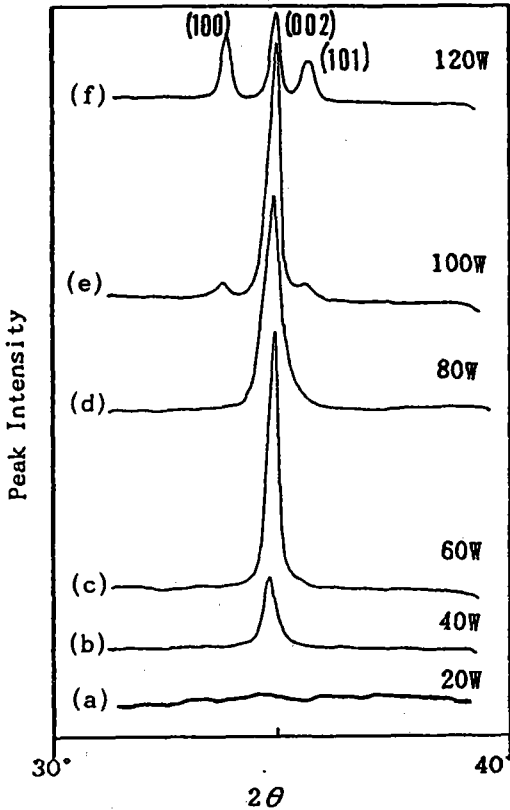


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of ZnO thin films at rf powers of (a) 20W, (b) 40W, (c) 60W, (d) 80W, (e) 100W and (f) 120W.

다시 배향성이 떨어진 ZnO 결정질 박막이 증착되어 (002) 외에 (100), (101) 피크도 나오고 있다. 이러한 현상은 다음과 같이 설명되어질 수 있다. 일반적으로 스퍼터로 박막증착시, 기판온도의 증가는 기판에 도달한 원자들의 이동도를 증가시켜 이들로 하여금 안정된 자리로 이동할 수 있도록 하여 결정화 및 치밀화에 기여하지만, 반대로 증착속도가 증가하면 증착된 원자들이 미처 안정된 자리로 못 간 상태에서 계속 그 위에 스퍼터링된 원자들이 도달하게 되어 결정화 및 치밀화를 저해하게 된다.

한편 rf 전력을 증가시킴에 따라서는 스퍼터링된 입자들이 더 높은 에너지를 갖고 기판에 도달하게 됨으로써 원자들의 이동에 필요한 여분의 에너지를 공급하게 되어 결정화를 유발시키게 된다. 이러한 관점에서 보면 20W의 경우는 기판온도나 rf 전력이 낮기 때문에 박막의 결정화에 필요한 에너지를 충분히 공급하지 못하여 비정질 박막이 증착됐음을

알 수 있다. 한편 rf 전력을 증가시킴에 따라서 증착 속도는 증가하고 있으나, 전술한 바와 같이 rf 전력의 증가에 의해 기판온도가 증가하고, 동시에 스퍼터링되어 나오는 입자들도 더 높은 에너지를 갖고 기판에 도달하여 원자들이 안정된 자리로 이동할 수 있는 에너지를 얻게되어 c축 배향성을 가진 ZnO 박막이 성장할 수 있었다. 그러나 rf 전력에 따른 기판온도의 상승은 130°C 이하로서 결정화에 미치는 영향이 거의 없는 것으로 보여지며, 이 같은 사실은 20W에서 기판온도를 200°C로 하여 증착하여도 비정질 박막이 성장된다는 실험결과를 보아도 알 수 있었다. 따라서 rf 전력의 증가에 따라 증착된 박막이 비정질에서 결정질로 바뀌는 것은 rf 전력에 의한 기판온도 상승효과 보다는 스퍼터링 되는 입자들이 rf 전력의 증가에 따라 더 높은 에너지를 갖고 기판에 도달되었기 때문임을 알 수 있다. 그러나 100W이상에서는 c축 배향성이 없어진 결정질 박막이 입혀지고 있는데, 이는 전술한 바와 같이 증착속도의 증가로 결정성이 퇴화되고, 높은 rf 전력으로 인해 이미 증착된 박막이 기판에 도달하는 고에너지의 입자들에 의해 충격을 받아 오히려 c축 배향성을 가진 박막 성장이 방해 받았기 때문인 것으로 보여진다. 박막의 두께가 결정화에 미치는 영향을 알아보고자 20W / 60mTorr 조건에서 약 2μm의 두께로 ZnO 박막을 증착하였다. 이 경우에도 XRD 분석 결과는 약 4000 Å의 얇은 ZnO 박막과 같은 비정질임을 보여주는 것으로 보아 박막의 두께와 결정화와는 무관함을 알 수 있었다.

c축 배향된 ZnO 박막이 기판에 어느정도 수직도를 갖고 성장했는가 알아보기 위하여 80W에서 알곤압력을 변화시키면서 증착한 결정질 ZnO 박막의 XRD rocking curve를 측정하였으며 그 결과는 Fig. 6과 같다. 이때 결과는 Gaussian 분포를 하며 이 분포도의 표준편차( $\sigma$ )를 측정함으로써 수직도를 평가할 수 있었다. 그림에서 보는 것처럼 알곤압력이 증가함에 따라  $\sigma$  값은 증가하다가 약 7° 정도의 값으로 수렴했다. 처음에는 알곤의 증가로 인한 산란이 c축 배향성을 떨어뜨리지만, 알곤압력이 어느정도 이상이 되면, c축 배향성은 알곤압력에 거의 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 c축으로 배향된 막과 비정질 박막의 단면모양을 비교한 SEM 사진이다. Fig. 7(a)는

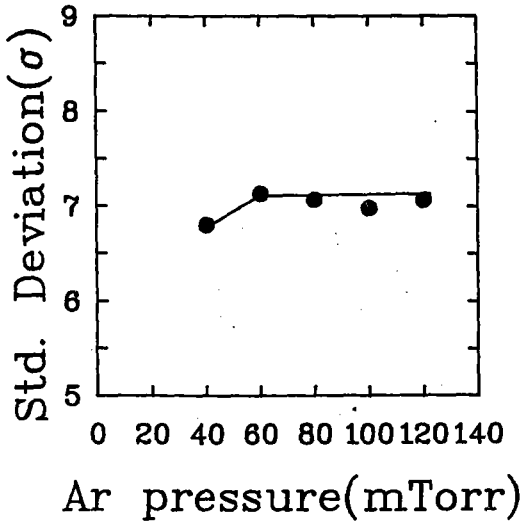


Fig. 6 Standard deviation ( $\sigma$ ) of X-ray rocking curve of (002) peak of ZnO thin film as a function of Ar pressure.

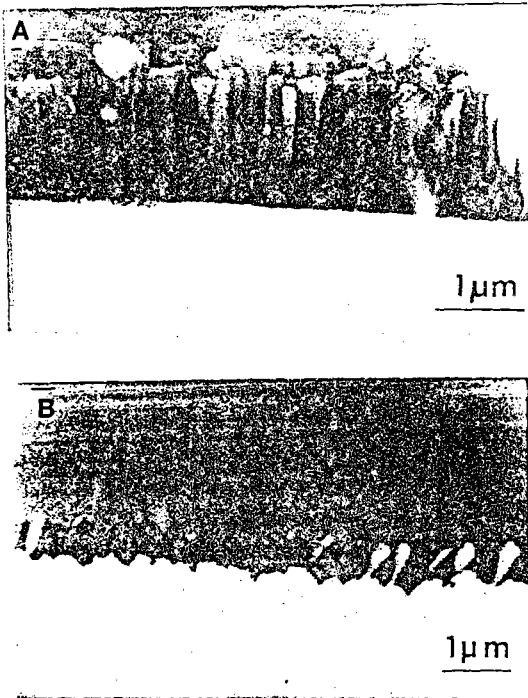


Fig. 7 SEM micrographs of ZnO thin films : (a) c-axis oriented ZnO polycrystalline thin films and (b) amorphous ZnO thin films.

(002) 피크만이 나타난 100W / 80mTorr 조건에서 유리기판위에 증착된 ZnO 박막의 단면사진으로 Z-

nO 박막은 각각의 결정립(grain)이 주상모양으로 자랐다는 것을 알 수 있다. Fig. 7(b)는 20W / 60m-Torr 조건에서 증착된 비정질 ZnO 박막으로서 결정립이 관찰되지 않고 있다.

알곤압력과 rf 전력에 의한 비저항의 변화를 보기 위하여 van der Pauw 방법으로 비저항을 측정하였다. 측정된 비저항은  $10^2 - 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 까지의 넓은 범위에 걸쳐 변화하는 양상을 보이고 있었으며, Fig. 8과 Fig. 9는 측정결과를 보여주고 있다. Fig. 8은 알곤압력 60mTorr에서 rf 전력의 변화에 따라 비

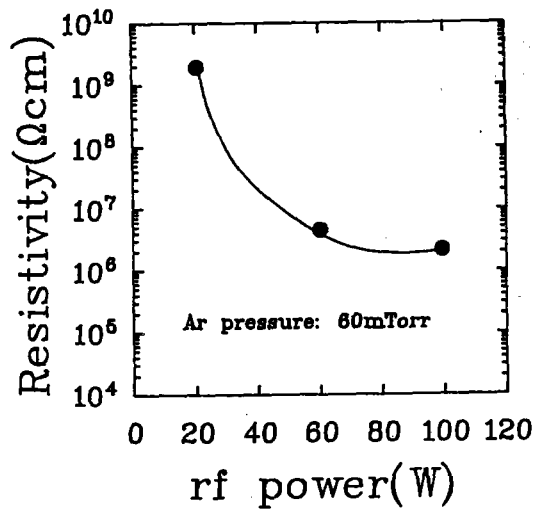


Fig. 8 Resistivity change of ZnO thin films as a function of rf power.

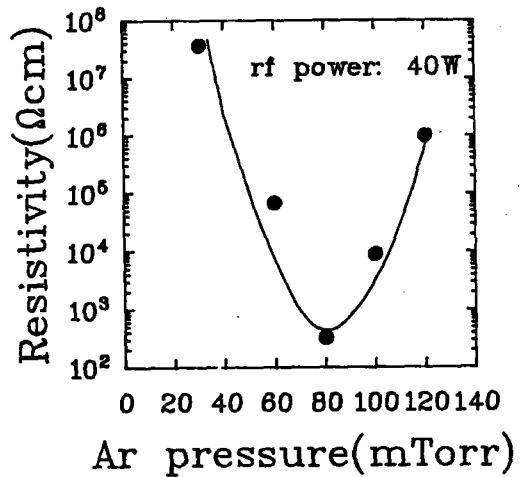


Fig. 9 Resistivity change of ZnO thin films as a function of Ar pressure.

저항이 변화하는 것을 나타낸 것으로 rf 전력의 증가에 따라 비저항은 감소하는 경향을 보이고 있다. 비저항은 전하나르계의 농도와 이동도의 곱에 반비례한다. XRD 결과에 의하면 rf 전력이 증가하면 박막은 비정질에서 결정질로 바뀌면서 박막이 치밀한 결정구조를 갖게 되고 박막내부의 기공등의 결합이 없어지면서 전하나르계의 이동도가 커지게 되어지고, 따라서 rf 전력의 증가에 따라서 ZnO 박막의 비저항 값은 떨어지게 된 것이다. Fig. 9는 rf 전력이 40W일 때, 알곤압력에 따른 비저항의 변화를 보여주고 있다. C. X. Qiu et al.<sup>7)</sup>에 의하면 알곤 압력의 증가에 따라 비저항이 증가하는데, 이런 현상은 알곤이 증가하면 ZnO 박막에 알곤이 불순물로 들어가서 전하나르계의 이동도를 떨어뜨리기 때문에 일어난다고 한다. 그러나 본 실험 결과는 문헌상의 결과와는 달리 알곤압력의 증가에 따라 비저항이 감소하다가 다시 증가하는 것으로 나타나고 있다. 본 실험영역은 알곤에 의한 산란이 지배적인 영역이므로 알곤 압력이 증가하면, 모든 알곤 압력 영역에서 알곤 압력의 증가에 따라 증착속도는 감소하고 있다. 알곤압력이 낮은 영역에서는 알곤압력의 증가에 따라서 증착속도가 감소하면서 치밀한 박막이 증착되어 비저항의 감소요인이 되지만 알곤압력이 더욱 커지게 되면 증착속도의 감소에 의한 치밀화 효과는 알곤이 불순물로 들어가서 이동도를 떨어뜨리는 효과가 더욱 지배적이게 된다. 따라서 알곤압력이 어느 정도 이상이 되면, 비저항은 알곤압력의 증가에 따라 증가하게 된 것이다.

#### 4. 결 론

rf 전력 20~100W, 알곤압력 30~120mTorr의 영역에서 rf 마스네트론 스퍼터링으로 ZnO 박막을 증착하여 얻은 결론은 다음과 같다.

일정한 알곤압력 조건하에서 rf 전력의 증가에 따라서 스퍼터링율과 타게트에 대한 이온 전류 밀도의 증가로 증착속도는 증가하고 있었다. 그리고 일정 rf 전력하에서는 알곤압력의 증가에 따라 기판에 입사되고 있는 입자와 알곤 가스와의 산란의 증가로 증착속도는 감소하였다.

낮은 rf 전력에서는 비정질 박막이 증착됐으나, 어느 이상의 rf 전력에서는 결정질 박막이 증착되었다. 이는 기판온도의 상승 효과 보다는 높은 rf 전력에 의해 스퍼터링된 입자들이 고에너지를 갖고 기판에 도달했기 때문이다.

증착된 ZnO 박막의 비저항 값은 rf 전력과 알곤압력의 영향을 받고 있었으며,  $3 \times 10^2 - 2 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 범위를 갖고 있었다.

#### Reference

1. T. Shiosaki, CMC Technical Rep. No. 3, Electronic Ceramics (1981)
2. T. Minami, H. Nanto, S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys. 23(1984) L 280
3. R.R. Potter, C. Eberspacher, L.B. Fabik, 18th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (1985) 1659
4. T. Shiosaki, Ceramics 機能性薄膜とその應用 p69-76, 學獻社, 東京 (1988)
5. J.L. Vossen, W. Kern, Thin Film Process, Chap. II-4, Academic presss, N.Y. (1978)
6. 早川茂, 和佐清孝, 薄膜化技術, p111-113, 共立出版株式會社, 東京, (1988)
7. C.X. Qiu, I. Shih, Solar Energy Materials B, (1986) 75-84