

Magnetron sputtering으로 증착한 ZnO 박막의 특성과 열처리에 따른 비저항과 미세구조

10-2-5

A properties of ZnO thin film deposited by magnetron sputtering and its resistivity and microstructure due to annealing

이승환*, 성영권*, 김종관*

(Seung-Hwan Yi, Yong-Kwon Sung, Jong-Kwan Kim)

Abstract

In order to apply for the gas sensing layer and the piezoelectric thin film devices, we studied the effects of magnetron sputtering conditions and annealing temperature on the electrical and structural characteristics of the ZnO thin film. The optimal deposition conditions, in order to obtain a c axis of the ZnO (002) phase thin film which is perpendicular to SiO₂/Si substrate, were like these ; substrate temperature 150 °C, chamber pressure 2 mtorr, R.F. power 300 watts, gas flow ratio 0.4[O₂/(Ar + O₂)]. When the ZnO thin film was annealed in 600 °C, O₂ gas ambient for 1 hr, the resistivity was 2.6 x 10² Ωcm and the grain size of ZnO thin film was less than 1 μm. So the ZnO thin film acquired from above conditions can apply for the gas sensing layer which require a c axis perpendicular to the substrate surface.

Key words(중요용어) : ZnO thin film(산화아연 박막), XRD Analysis(X선회절 분석), Resistivity(비저항), Full width half maximum(반가폭)

1. 서 론

n형 산화물 반도체인 ZnO는 가스 종류에 따라 전기저항 변화의 상이성으로 인해 가스센서¹⁾로 이용되고, 적외선 및 가시광선 영역에서의 고광투과도로 인해 solar cell 수광창²⁾으로의 응용을 위한 연구가 활발히 진행되는 등 그 응용분야가 날로 확대되고 있다. ZnO를 상술한 용도로 응용하기 위해서는 기판에 수직인 c 축 방향성을 갖는 1 μm 이하의 초미세 입자 박막의 형성이 필수적이며, 특히 ZnO 박막을 가스센서로 응용하기 위해서는 c 축 방향으로의 박막형성³⁾이 가능한 증착법의 확립과 아울러 최적 증착조건을 도출이 요구된다.

한편 ZnO 박막의 미세 구조적 특성은 박막 증착 기법과 증착조건에 큰 영향을 받는데, 현재 ZnO 박

막 증착법으로는 스퍼터링법¹⁾, pyrosol 법⁴⁾ 및 화학 기상 증착법⁵⁾ 등이 이용되고 있다. 이들 각 증착법 중, 스퍼터링법은 스퍼터링 가스와 산소가스의 비를 조절함으로써 Zn/O 조성비 조절이 가능하고, 기판의 종류에 제한을 받지 않으며, 화학기상 증착법과 달리 저온증착이 가능하다는 장점⁶⁾을 갖고 있기 때문에 가장 널리 응용되고 있다.

본 연구에서는 마그네트론 스퍼터링법에 의하여 기판에 수직인 c 축을 갖는 ZnO 박막의 증착조건 의존성 및 열처리 온도에 따른 ZnO 박막의 특성 해석을 통하여 최적 조건을 도출하고, 이로부터 가스 감지막 및 압전박막 소자로의 응용가능성을 타진 하였다.

2. 시료의 제작 및 측정

일반적으로 스퍼터링 법에 의해 증착된 박막은 증착시의 기판온도, 산소와 Ar 가스의 유량비, 인가 고주파 전력에 따라 그 물성이 변화된다. 본 연구에서는 상술한 인자의 변화에 따른 ZnO 박막의 물

* : 고려대학교 공대 전기공학과

** : 반도체계 중앙연구소

접수일자 : 1996년 9월 30일

심사완료 : 1996년 12월 16일

성규명 및 열처리 온도의 변화에 따른 특성해석을 통하여 최적 조건 도출을 시도하였다.

본 연구에서 ZnO 박막은 Plasma Material사의 순도 99.99 % ZnO 타겟을 마그네트론 스퍼터링 (Reybold, L-560) 장비를 이용하여 1.5 μm 의 열산화막이 성장된 4인치 실리콘 웨이퍼상에 증착하였으며, ZnO 박막의 물성규명을 위해 시료는 5 x 5 mm^2 의 정사각형이 16 개 형상화된 shadow mask를 이용하여 증착하였다.

ZnO 박막을 증착시킨 후, 4 탐침법으로 동일 기관상에 증착된 16 개 박막의 평균값으로 증착된 박막의 전기적 특성인 면저항을 산출하였다. 면저항 측정시 외부광원의 영향을 배제하기 위하여 암실에서 측정하였으며, 측정은 디지털 멀티미터(Keithley 2001, U.S.A), 정전류원(Keithley 236 source measurement unit, U.S.A.)과 4 탐침대(Alessi 4-point probe station, U.S.A.)을 이용 하였다.

한편 비저항은 Dektak 3 두께측정기(Veeco Instruments사, U.S.A.)를 이용하여 1 nm 범위내에서 두께를 측정 후, 면저항과 비저항의 상관식을 이용하여 구하였다. 또한 as-deposited ZnO 박막 및 열처리한 ZnO 박막의 표면 및 단면의 구조변화, 결정성을 살펴보기 위하여 SEM 촬영, X선 회절분석을 실시하였다. SEM 촬영에는 전자탐침 미세분석기(electronprobe microanalyzer : JXA-6400 JEOL사, Japan)를 이용하였으며, 결정방향 분석에는 X선 회절 분석기(X-ray Diffractometer : PW 3170 Philips 사, Holland)를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 증착조건에 따른 전기적 특성

그림 1 은 챔버압력 2 mtorr, 인가 고주파 전력 300 watts, Ar 스퍼터링시 기판온도의 변화에 따른 ZnO 박막의 비저항과 증착율의 변화양상을 나타낸 것이다. 그림 1 에서 기판온도가 증가할수록 증착율은 증가하며, 비저항은 150 $^{\circ}\text{C}$ 까지는 감소하였다. 이는 기판온도의 증가에 따라 ZnO의 결정화가 촉진되어, 결정립 성장⁷⁾에 따른 입자간 저항감소에 기인하는 것으로 사료되며, 200 $^{\circ}\text{C}$ 로 기판온도가 증가하면 결정구조의 변화로 인한 전하밀도의 저하²⁾로 비저항이 증가되는 것으로 생각된다.

인가 고주파 전력 300 watts, 기판온도 100 $^{\circ}\text{C}$, 챔버압력 2 mtorr에서 Ar과 O₂의 유량비를 조정하여 ZnO 박막을 증착한 후, 각 조건에서의 비저항과 증착율의 변화를 그림 2에서 보여준다. 그림 2 에서 산소가스를 증가시키에 따라 ZnO 박막의 증착율은

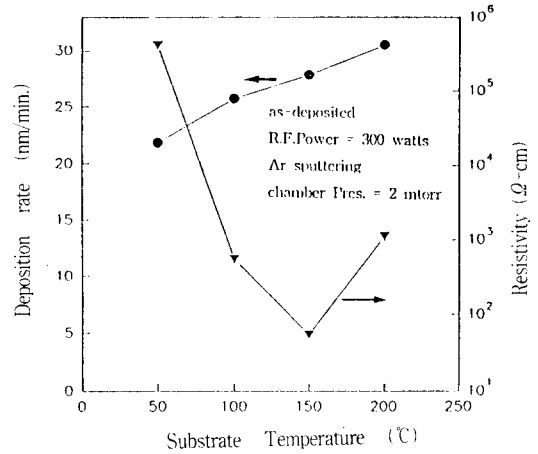


그림 1. 기판온도에 따른 ZnO 박막의 비저항과 증착율(as-deposited, 고주파전력 = 300 watts, Ar 스퍼터링, 챔버압력 = 2 mtorr)

Fig. 1. Resistivity and deposition rate of ZnO thin film with substrate temperature (as-deposited, R.F.power = 300 watts, Ar sputtering, pres. = 2 mtorr)

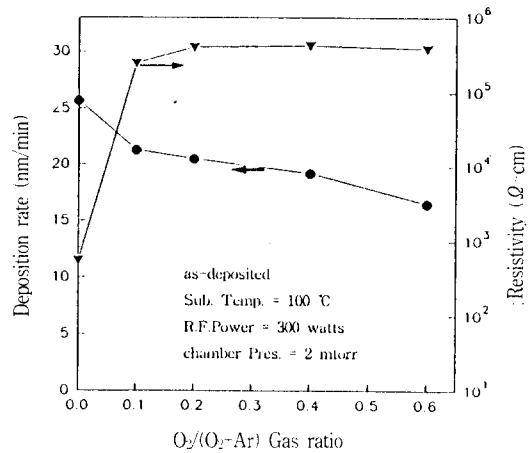


그림 2. 가스 유량비(O₂ : (O₂ + Ar)) = G.R.] 증가에 따른 ZnO 박막의 비저항과 증착율 (as-deposited, 기판온도 = 100 $^{\circ}\text{C}$, 고주파 전력 = 300 watts, 챔버압력 = 2 mtorr)

Fig. 2. Resistivity and deposition rate of ZnO thin film with different gas flow ratio[(O₂ : (O₂ + Ar)) = G.R.](as-deposited, sub. temp. = 100 $^{\circ}\text{C}$, R.F.power = 300 watts, pres. = 2 mtorr)

감소하는 반면, 비저항은 증가하는 양상을 보여 유량비가 0.2 이상에서는 약 4.0 x 10⁵ Ωcm의 값으로

포화됨을 알 수 있다. 산소 가스 증가에 따른 증착율의 감소는, 반응 챔버내 산소 활성종인 O^2 , O^1 의 증가에 따라 타겟의 산화 증대 및 산소 음이온의 증가로 고입피던스의 플라즈마 상태를 유도함으로써, 스퍼터링 수율(sputtering yield) 감소에 따른 증착율 감소 결과라 사료된다. 또한 산소가스의 증가에 따라 비저항이 증가하는 것은 반응로내의 산소 활성종 증가에 따라, 증착된 ZnO 박막에 산소 화학흡착(oxygen chemisorption)이 증가^{8,9,10}되었기 때문으로 사료된다.

그림 3은 기판온도 100 °C, 챔버압력 2 mtorr, Ar 스퍼터링시 인가 고주파 전력의 증가에 따른 ZnO 박막의 증착율과 비저항의 변화양상을 나타낸 것이다. 그림 3에서 알 수 있듯이 인가 고주파 전력을 증가시키에 따라 증착율은 증가하고, 비저항은 감소하고 있다. 인가 고주파 전력을 증가시키에 따라 증착율이 증가하는 것은, 고주파 전력의 증가에 따라

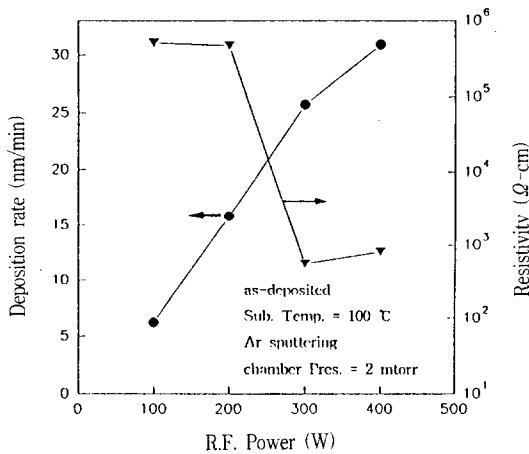


그림 3. 인가 고주파 전력에 따른 ZnO 박막의 비저항과 증착율(as-deposited, 기판온도 = 100 °C, Ar 스퍼터링, 챔버압력 = 2 mtorr)

Fig. 3. Resistivity and deposition rate of ZnO thin film with different applied R.F. power (as-deposited, sub. temp. = 100 °C, Ar sputtering, pres. = 2 mtorr)

Ar 이온의 평균 이온에너지 증가에 의한 스퍼터링 수율의 증가로 인한 것^{7,11}으로 생각된다. 한편 인가 고주파 전력이 증가할수록 비저항은 약 $5 \times 10^5 \Omega \text{ cm}$ 에서 $8 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ 로 감소하는 양상을 나타내고 있는데, 이는 인가 고주파 전력이 증가할수록 타겟에 가해지는 이온 충격에너지의 증대로 격자결함이 다량 발생된 Zn 과잉 ZnO 박막의 증착에 기인하는

것으로 사료된다. 이러한 결과는 인가고주파 전력을 증가시켜 증착한 ZnO 박막이 빠른 성장율과 다량의 산소 공격자점의 형성에 의한 전자농도 증가로 비저항이 감소한다는 결과⁸와 일치됨을 볼 수 있다.

3-2. 증착조건에 따른 구조적 특성

ZnO 박막이 가스 감지막 또는 압전소자로 응용되기 위해서는 기판과 수직인 c 축 방향의 ZnO 박막이 형성되어야 하며, 마그네트론 스퍼터링법에 의한 ZnO 박막의 증착조건은 박막의 표면형상 및 결정 방향등과 밀접한 상관성을 지닌다. 따라서 각 증착조건에서 제작한 시료가 기판에 대해 수직인 c 축의 ZnO (002) 결정방향으로 배향하고 있는지를 확인하기 위하여 X선 회절분석과, 단면 SEM 촬영을 실시하였다. 이때 SEM 촬영에 사용된 시료는 X선 회절분석을 통해 기판과 수직인 ZnO (002) 결정방향을 주도적으로 갖는 시료를 선택하여 실시하였다.

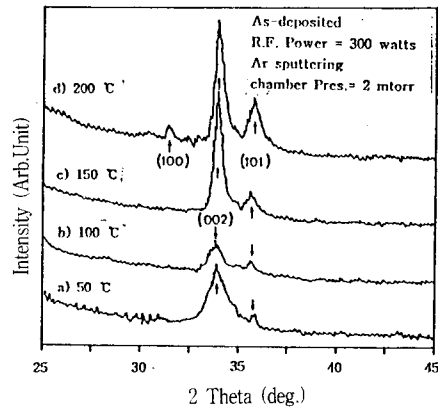


그림 4. 기판온도에 따른 ZnO 박막의 XRD spectra (as-deposited, 고주파전력 = 300 watts, Ar 스퍼터링, 챔버압력 = 2 mtorr)

Fig. 4. XRD spectra from the ZnO thin film with different substrate temperature(as-deposited, R.F.power = 300 watts, Ar sputtering, pres.= 2 mtorr)

그림 4는 인가 고주파 전력 300 watts, 챔버압력 2 mtorr, Ar 스퍼터링시 기판온도 변화에 따른 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 그림 4에서 2θ가 31.69, 34.42, 35.85인 피크는 각각 ZnO (100), (002), (101) 방향의 결정을 나타내고 있는 것으로, 증착시의 기판온도를 50 °C에서 200 °C로 증가시키에 따라 ZnO (002) 피크의 크기가 상대적으로 증가해감을 볼 수 있는데, 이는 기판온도가 증가할수록 결정구조가 입방정계에서 육방정계로 천이됨¹²을 의

미한다. 또한 기판온도가 150 °C인 경우 c 축이 기판에 수직한 결정구조를 지닌 ZnO (002) 결정면에 해당하는 피크의 크기가 가장 크고 뚜렷한 것을 보아 150 °C 에서 증착한 막이 다른 조건에서 증착시킨 막보다 기판에 수직한 c 축을 갖는 구조로 성장해가고 있음을 알 수 있다. 한편 기판 온도가 200 °C인 경우 ZnO (100)방향의 결정이 성장 되었음을 확인할 수 있는데, 이는 기판 온도가 증가할수록 기판과 수직 및 수평한 c 축을 갖는 결정면[ZnO(100)]이 혼재¹³⁾한다는 기존의 결과와 잘 일치됨을 알 수 있으며, 이에따라 비저항값이 약간 증가하는 것으로 사료된다. 한편 주피크인 ZnO (002)의 반가폭(Full Width Half Maximum)은 각각 1.257, 0.719, 0.441, 0.536으로 150 °C 에서 증착한 시료에서 최저값을 가지며, 200 °C에서는 다시 증가하는 양상을 나타내고 있다. 이 결과와 비저항의 기판온도 의존성을 비교하면, ZnO 박막 증착시 기판온도 150 °C 까지는 기판온도가 증가할수록 결정립 성장이 촉진되어 증착막의 비저항이 감소하는 반면, 150 °C 이상의 온도범위에서는 ZnO (100)와 ZnO (002)의 혼재로 인해 비저항의 증가현상이 나타나는 것으로 추정된다.

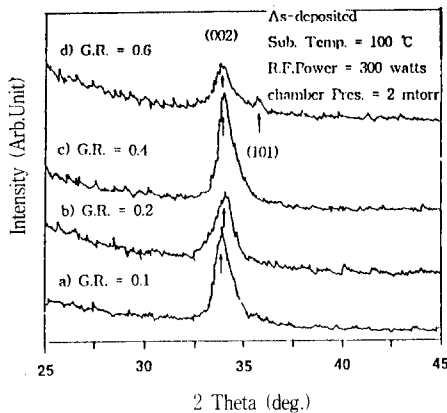


그림 5. 가스 유량비[(O₂ / (O₂ + Ar)) = G.R.]의 증가에 따른 ZnO 박막의 XRD spectra (as-deposited, 기판온도 = 100 °C, 고주파 전력 = 300 watts, 챔버압력 = 2 mtorr)

Fig. 5. XRD spectra from the ZnO thin film with different gas flow ratio[(O₂/(O₂+ Ar)) =G.R.](as-deposited, sub.temp. = 100 °C, R.F.power = 300 watts, pres. = 2 mtorr)

그림 5 는 기판온도 100 °C, 챔버압력 2 mtorr, 인가 고주파 전력 300 watts에서 스퍼터링 가스 유량비(O₂/(Ar + O₂))의 변화에 따라 증착한 ZnO 박막의 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 가스비

를 변화시키면서 증착한 박막을 Ar 스퍼터링 박막과 비교하면 2θ가 34도 부근의 ZnO (002) 피크만을 갖는 c 축 방향의 ZnO박막이 형성되고 있음을 알 수 있고, 가스 유량비가 0.4인 상태에서 증착한 ZnO박막의 경우 피크의 크기가 크고 뚜렷함을 볼 수 있으나, 산소과잉(0.6)인 상태에서 증착한 막의 경우 ZnO (101) 결정이 성장 되어짐을 확인할 수 있다.

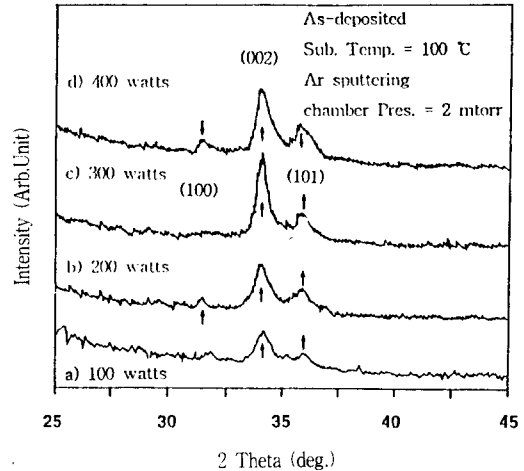


그림 6. 인가 고주파 전력에 따른 ZnO 박막의 XRD spectra(as-deposited, 기판온도 = 100 °C, Ar 스퍼터링, 챔버압력 = 2 mtorr)

Fig. 6. XRD spectra of ZnO thin film with different applied R.F. power (as-deposited, sub. temp. = 100 °C, Ar sputtering, pres. = 2 mtorr)

그림 6 은 기판온도 100 °C, 챔버압력 2 mtorr, Ar 스퍼터링시 인가 고주파 전력의 변화에 따른 ZnO 박막의 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. 인가 고주파 전력이 100 watts인 경우 증착막은 2θ가 31.69, 34.22, 35.84에서 각각 ZnO (100), ZnO (002), ZnO (101) 결정면인 기판과 수직, 수평한 c 축을 지닌 결정 성장이 동시에 이루어져 있음을 알 수 있다. 한편 인가 고주파 전력을 200 watts로 증가시키에 따라 ZnO (100), ZnO (002), ZnO (101) 결정면의 성장이 증대됨을 볼 수 있으며, 주피크인 ZnO (002) 면의 성장이 우세적 임을 피크의 크기를 통해 볼 수 있다. 한편 인가 고주파 전력이 300 watts에서 증착시킨 경우, ZnO (002) 결정성장은 증대되나 기판과 수평한 ZnO (100) 방향의 결정립의 성장은 확인할 수 없었다. 그러나 인가 고주파 전력을 400 watts로 증가시키에 따라 기판과 수평한 c 축을 갖는 결정면이 다시 형성되었음을 확인할 수

있었다.

전술한 결과로부터 인가 고주파 전력을 증가시키에 따라 ZnO (002) 결정면의 결정립 성장이 상대적으로 증가하는 양상을 나타내고 있음을 확인할 수 있었으며, 각 조건에서 증착한 ZnO 박막의 주피크인 ZnO (002) 결정의 반가폭(Full Width Half Maximum)을 구하면 각각 0.793, 0.757, 0.719, 0.562로 감소하였다. 이로부터 인가 고주파 전력의 증가에 따라 비저항이 감소하는 이유는 주피크인 ZnO (002) 결정면의 결정립 성장에 의한 것으로 사료된다.

그림 7 a)는 인가 고주파 전력 300 watts, 챔버압력 2 mtorr, 기판온도 150℃에서 Ar 스퍼터링에 의해 증착한 막의 단면 SEM 사진이다. SEM 촬영결과 상기 조건에서 증착된 ZnO 박막은 기판과 수직인 c 축을 갖는 기둥모양(column)으로 배향되어 있는데, 이는 상기 조건에서 증착된 박막이 기판과 수직인 c 축을 갖는 ZnO (002) 결정면과 수평한 ZnO (100) 결정면이 혼재하고 있으나, 주 피크인 ZnO (002) 결정면과 비교하면 피크의 크기가 미약해, 기판과 수직인 결정면이 지배적으로 성장되었을 것이라는 X선 회절분석과 잘 부합됨을 확인할 수 있다.

한편 그림 7 b)는 인가고주파 전력 300 watts, 챔버압력 2 mtorr, 기판온도 100℃에서 가스 유량비 $[O_2 / (Ar + O_2)]$ 가 0.4인 상태에서 증착한 시료의 단면 SEM 사진을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 ZnO 박막의 단면은 기판과 수직인 방향으로 결정성장이 이루어져 있음을 볼 수 있는데, 이러한 사실은 산소와 Ar 혼합가스 상태에서 증착한 ZnO 박막이 기판에 수직인 c 축을 갖는 ZnO (002) 결정 방향만을 갖고 성장되었음을 나타내는 그림 5의 X선 회절분석 결과와 잘 일치됨을 볼 수 있다.

그림 7 c)는 고주파 전력 300 watts, 기판온도 100℃, 챔버압력 2 mtorr, Ar 스퍼터링에 의해 증착한 ZnO 박막의 단면 SEM 사진을 나타낸 것으로 c 축이 기판과 수직인 방향으로 성장되어 있는 것을 확인할 수 있다.

이상의 실험 결과로부터 기판에 수직인 c 축을 갖는 ZnO (002) 박막의 증착을 위해서는 고주파 전력 300 watts, 챔버 압력 2 mtorr, $O_2 / (Ar + O_2)$ 유량비 0.4 및 기판온도 150℃가 최적임을 확인할 수 있었다.

3-3. 열처리에 따른 비저항과 미세구조 변화

전술한 바와같이 최적 증착조건에서 ZnO 박막을 증착하여, 구조적 안정화 및 미세입자를 갖는 박막

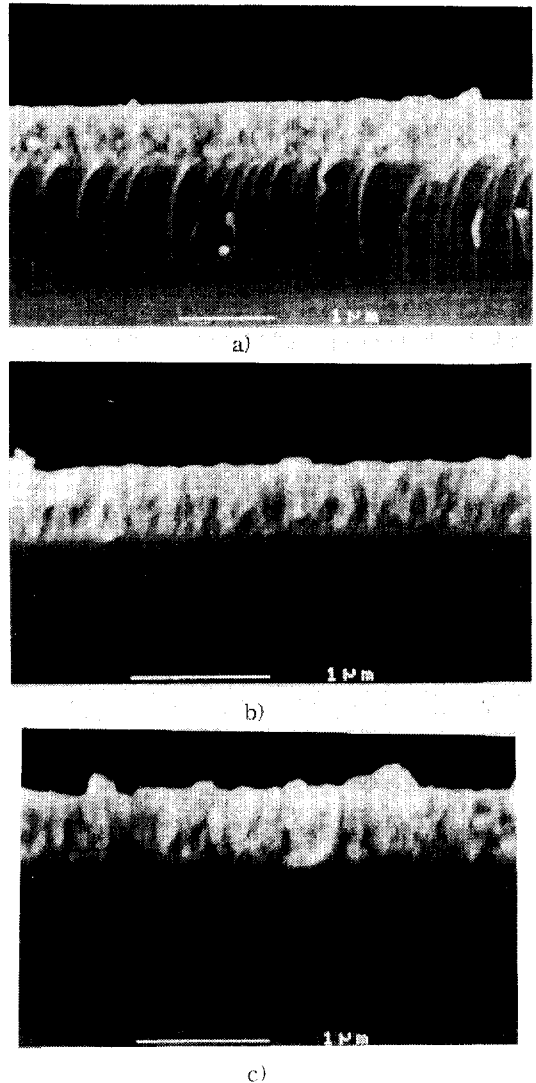


그림 7. ZnO 박막의 단면 SEM 사진

a) 기판온도 150℃, b) Ar : O₂ = 0.4

c) 인가 고주파 전력 = 300 watts

Fig. 7. Cross-sectional SEM photographs of ZnO thin film

a) sub. temp. 150℃, b) Ar : O₂ = 0.4

c) applied R.F. power = 300 watts

을 확보하기 위하여 500℃, 600℃, 700℃ 산소분위기에서 1시간동안 열처리를 실시하였다.

열처리 전후의 증착막의 구조적 특성 변화를 알아보기 위하여 X선 회절분석을 실시하였으며, 그 결과를 나타내면 그림 8과 같다.

그림 8 a)에서 볼 수 있듯이 인가전력 300 watts, 반응로 압력 2 mtorr, Ar과 산소의 유량비 $[O_2 / (Ar$

+ O₂) 0.4 및 기판온도 150 °C 에서 as-deposited ZnO 박막은 2θ가 34.23 에서 ZnO (002) 결정면 만을 갖고 있음을 알 수 있다. 한편 그림 8 b), c), d) 는 500 °C, 600 °C, 700 °C 산소분위기에서 1 시간동안 열처리한 시료의 X선 회절분석을 나타낸 것으로써, 2θ가 34.23 인 ZnO (002) 피크가 as-deposited된 필름의 피크값 보다 증가하는 것을 보아 기판에 수직인 c 축 방향을 갖는 ZnO 박막의 결정화가 촉진되었음을 볼 수 있다. 그러나 그림 8 d) 에서 알 수 있듯이 700 °C 열처리 한 시료의 ZnO (002) 피크값이 급격히 감소하는 것을 보아, 700 °C 이상에서 열처리하는 것은 결정의 성장을 저하 시킨다는 것을 알 수 있다.

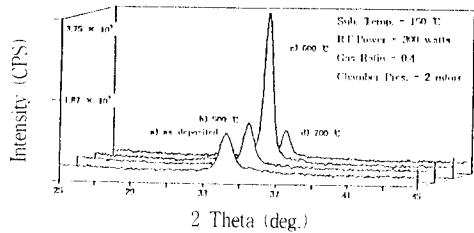


그림 8. 열처리 전후 ZnO 박막의 XRD spectra(기판온도 = 150 °C, 고주파 전력 = 300 watts, Gas Ratio = 0.4, 챔버압력 = 2 mtorr)
a) as-deposited, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 700 °C

Fig. 8. XRD spectra from ZnO thin film before and after annealing(sub. temp. = 150 °C, R.F.power = 300 watts, Gas Ratio = 0.4, pres. = 2 mtorr)
a) as-deposited, b) 500 °C, c) 600 °C, d) 700 °C

한편 비저항의 변화양상과 X 선 회절분석의 결과로부터 얻은 반가폭(Full Width Half Maximum)의 변화양상을 비교하면 표 1 과 같다.

표 1. 열처리 온도에 따른 비저항과 반가폭(FWHM)의 변화

Table 1. The resistivity and the FWHM(Full Width Half Maximum) as a function

조건 분류	as-deposit d	500 °C	600 °C	700 °C
비저항 (Ωcm)	5.195x10 ⁵	4.40x10 ⁵	2.62x10 ²	7.94x10 ²
반가폭 (FWHM)	0.626	0.496	0.336	0.451

표 1 에서 알 수 있듯이 열처리 온도를 증가시키기에 따라 비저항이 감소함을 확인 할 수 있는데, 이는 500 °C 이상에서 열처리를 하면 아연과 결합한

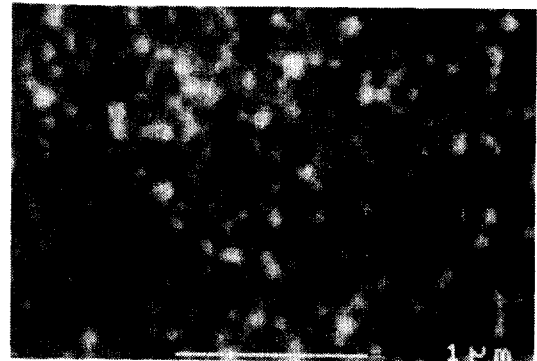


그림 9. 열처리 전후 ZnO 박막의 SEM 사진
a) as-deposited, b) 600 °C(1hr) ; 평면
c) 600 °C(1hr) 열처리 시료 ; 단면

Fig. 9 SEM photographs of ZnO thin film before and after thermal annealing
a) as-deposited, b) annealed at 600 °C(1hr) ; plane-view
c) annealed at 600 °C(1hr) ; cross-section

격자간 산소가 방출되면서 다수 캐리어인 전자를 방출하여 전기전도도를 일으킨 것[14]과 아울러 ZnO 박막을 열처리 함으로써 결정립 성장에 의한 입자간 저항 감소에 기인한 것으로 생각된다. 이는 X선 회절분석을 통하여 열처리 온도의 증가시 ZnO (002) 결정면의 반가폭이 0.626 에서 600 °C 열처리시 0.336으로 감소됨을 보아 확인 할 수 있으며, 600 °C 에서 열처리한 경우 약 $2.6 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ 의 비저항을 갖는 ZnO 박막을 확보할 수 있었다.

ZnO 박막을 증착한 후 as-deposited 시료와 600 °C, 산소 분위기에서 1시간동안 열처리 한 시료의 SEM 촬영 결과를 제시하면 그림 9 와 같다. as-deposited 상태의 ZnO 박막의 표면 SEM 촬영결과(그림 9 a)) 증착막의 표면에서 미세공극(micropore)의 형성은 볼 수 없으나, 600 °C 산소분위기에서 1 시간동안 열처리 한 ZnO 박막은 1 μm 이하의 미세 결정립을 갖고 있으며, 다량의 미세공극을 갖고 있음을 알 수 있다(그림 9. b)). 한편 그림 9 c)는 600 °C에서 열처리한 시료의 단면 SEM 사진을 나타낸 것으로 X선 회절분석에서 알 수 있듯이 기판과 수직인 c 축을 지닌 ZnO (002) 면을 지닌 결정립이 성장되었음을 확인할 수 있다.

이상의 결과로부터 마그네트론 스퍼터링에 의한 ZnO 박막의 최적 제작조건은 인가전력 300 watts, 반응로 압력 2 mtorr, Ar과 산소의 유량비 6 : 4 및 기판온도 150°C이며, 증착후 600 °C 산소분위기에서 1시간 열처리한 경우 1 μm 이하의 미세입자를 갖는 기판과 수직인 c 축을 지닌 ZnO (002) 결정립이 형성됨을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

기판에 수직인 c 축 단일배향의 ZnO (002) 결정면을 갖는 박막을 확보하기 위하여 마그네트론 스퍼터링법에 의하여 기판온도, 인가 고주파 전력 및 Ar/산소 유량비의 변화에 따른 ZnO 박막의 전기적, 구조적 특성분석 및 열처리 온도에 따른 특성분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 기판온도가 증가함에 따라 증착율은 증가하였으며, 비저항은 감소하였는데, 이는 증착된 ZnO 박막의 c 축 배향성의 향상과 결정립 성장에 의한 것임을 알 수 있었다.
2. 산소 가스 유량비를 증가시킴에 따라 증착된 ZnO 박막은 기판에 수직인 c 축 단일 배향의 박막이 형성되었고, 산소가스의 증가에 따라 비저항은 무관한 상태를 나타내었다.
3. 인가 고주파 전력을 증가시킴에 따라 박막의 증

착율은 증가하였고, 비저항은 감소하였으며, ZnO (101) 결정방향의 결정립 성장이 상대적으로 증가하는 양상을 나타내었다.

상술한 각 증착조건에 따른 전기적, 구조적 분석결과 최적 조건인 기판온도 150 °C, 챔버압력 2 mtorr, 인가 고주파 전력 300 watts, 산소와 Ar 가스 유량비 $[(O_2)/(O_2+Ar)]$ 0.4 에서 증착한 ZnO 박막은 기판에 수직인 c 축을 지닌 ZnO (002) 결정이 증착 되었음을 알 수 있었다. 또한, 동일 조건에서 증착한 ZnO 박막을 600 °C 산소분위기에서 1시간동안 열처리한 결과, 비저항 $2.6 \times 10^2 \Omega\text{cm}$, 결정립 1 μm 이하, 기판에 수직인 c 축 배향 결정면만을 지닌 ZnO 박막을 확보할 수 있었다. 이로써 상술한 조건에서 증착, 열처리한 ZnO 박막은 기판에 수직인 c 축을 지닌 ZnO (002) 결정 배향이 요구되는 가스 센서 및 압전소자에 응용할 수 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. U.Lampe and Jorg Muller, "Thin-film oxygen sensors made of reactively sputtered ZnO", Sensors and Actuators, vol.18, pp.269-284, 1989
2. Wilson W.Wenas, A.Yamada, and K.Takahashi, "Electrical and optical properties of boron-doped ZnO films for solar cells grown by metalorganic chemical vapor deposition", J. Appl. Phys., vol.70, no.11, pp.7119-7123, 1991
3. G.Carnasio, F.Garbassi, G.Petrini and G. Parravano, "Isotropic Mixing in Carbon Monoxide Catalyzed by Zinc Oxide", J. Catalysis, vol.54, pp.66-80, 1978
4. 조우영, 송진수, 강기환, 윤경훈, 임평수, "Pyrosol 법에 의한 ZnO 투명 전도막의 전기적 광학적 특성", Trans. KIEE, vol. 43, no.6, pp. 965-970, 1994
5. S.K.Ghandhi and Robert J.Field, "Highly oriented zinc oxide films grown by the oxidation of diethylzinc", Appl. Phys. Lett., vol.37, no.5, pp.449-451, 1980
6. S.Sen, D.J.Leary and C.L.Bauer, "Characterization of R.F.-Sputtered ZnO thin films by X-ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy", Thin Solid Films, vol.94, pp.7-14, 1982
7. C.T.Lee, Y.K.Su, and H.M.Wang, "Effects of R.F. sputtering parameters on ZnO films

- deposited onto GaAs Substrate", Thin solid films, vol.150, pp.283-289, 1987
8. K.B.Sundaram and B.K.Garside, "Properties of ZnO films reactively R.F.Sputtered using a Zn target ", J. Phys. D.: Appl. Phys., vol.17, pp.147-153, 1984
 9. V.Tvarozek, I.Novotny, I.Cerven, J.Kovac and T.Lacko, "R.F. reactive Sputtering of Zinc Oxide films on silicon and Si-SiO₂-TiN substrates", Sensors and Actuators A, vol.30, pp.123-127, 1992
 10. N.Croitoru, A.Seidman and K.Yassin, "Some Physical properties of ZnO sputtered films", Thin Solid films, vol.150, pp.291-301, 1987
 11. W.C.Shih and Mu-Shiang Wu, "Growth of ZnO films on GaAs substrate with a SiO₂ buffer layer by RF planar magnetron sputtering for surface acoustic wave applications", J. Crystal Growth, vol.137, pp.319-325, 1994
 12. R.H.Mauch and H.W.Schock, "Highly Transparent and Conductive ZnO:Al Thin Films For Photovoltaic Applications", 10th European Photovoltaic Solar Energy confernece, pp.88-91, 1991
 13. K.Wasa and S.Hayakawa, "Handbook of Sputter Deposition Technology", Noyes Publication, pp.124-157, 1992
 14. G. Sberveglieri, S.Groppelli and P.Nelli, "Oxygen Gas-sensing Characteristics for ZnO(Li) Sputtered Thin Films", Sensors and Actuators B, vol.7, pp.747-751, 1992

저자소개



이승환

1965년 10월 4일생. 1988년 고려대학교 전기공학과 졸업. 1990년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1993년 동 대학원 박사과정 수료. 1993년-현재 만도기계 중앙연구소 근무. 주관심분야 ; 기능성 박막 및 MEMS.



성영권

1932년생. 1964년 일본 대관대학 졸업(공학박사). 1966년-1967년 한양대학교 전기공학과 부교수. 1967년-현재 고려대학교 전기공학과 교수. 1981년-1982년 일본 동북대 초빙교수. 주관심분야 ; 반도체 박막물성 및 다기능 센서.



김종관

1964년 3월 2일생. 1986년 고려대학교 전기공학과 졸업. 1988년 동 대학원 전기공학과 졸업. 1994년-현재 동 대학원 박사과정 재학중, LG 반도체 근무. 주관심분야 ; 반도체 박막공정기술 및 ASIC.