



R.F Sputtering으로 제조한 ZnO박막의 미세구조와 광학적 특성에 미치는 잔류응력의 영향

류 상*, 김영만

전남대학교 공과대학 금속공학과

The Residual Stress Effect on Microstructure and Optical Property of ZnO Films Produced by RF Sputtering

Sang Ryu*, Youngman Kim

Department of Materials Science and Engineering, Mechanical Metallurgy Laboratory, Chonnam
 National University, 300 Yong-bong Dong, Gwangju 500-757, Korea

(Received 19 July 2005 ; accepted 30 July 2005)

Abstract

ZnO films were produced on the Si(100) and sapphire(0001) wafers by RF magnetron sputtering in terms of processing variables such as substrate temperature and RF power. The stress in films was obtained from the Stoney's formula using a laser scanning device. The stress levels in the films showed the range from ~40 MPa to ~-1100 MPa depending on processing variables. The specimens were thermally cycled from R.T. to 250°C to investigate the stress variation as a function of temperature. SEM was employed to characterize the microstructure of the films. As the substrate temperature increased, the film surface became rougher and the films showed coarser grains. The optical property of the films was studied by PL measurements. At the highest substrate temperature 800°C the film exhibited sharper UV peaks unlike other conditions.

Keywords : Stress, ZnO thin films, R.F. magnetron sputtering

1. 서 론

현대사회가 점차 정보화 사회로 발전함에 따라 통신, 저장 매체 등 정보통신 산업과 디스플레이 산업에 대한 중요성이 점차 대두되고 있으며, 최근 들어 LED나 LD와 같은 UV의 광학적 응용에 대한 기대가 되어지는 ZnO에 대한 연구가 활발히 진행되어지고 있다. ZnO는 큰 엑시톤 결합 에너지(60 meV)와 넓은 밴드갭(3.36 eV)을 가지는 직접 천이형 반도체로서 상온에서 발광특성이 우수하다. 이러한 우수한 특성 때문에 UV레이저 및 LED와 같은 광소자로서 그 응용의 잠재성이 높다¹⁻⁶⁾. ZnO를 GaN과 비교하여 보면, 결정학적으로 같은 Wurtzite 구조이며, lattice의 misfit이 1.98% 정도 밖

에 되지 않아 매우 유사하고 같은 육방정계이다. 상온에서 광학적 밴드갭이 3.36 eV로 GaN(3.34 eV)와 비슷하여 근자외선 영역의 광원으로 적합하다. 또한 cohesive 에너지의 경우 1.89 eV로 GaN에 비하여 약간 낮으나 SiC, ZnSe 등에 비하여 우수한 성질을 가지고 있어서 defect formation에너지가 높아서 양질의 광소자에 적합하다. 또한 GaN의 경우 1030°C의 높은 결정 성장온도가 필요하나 ZnO의 경우 450~800°C에서 적층 성장이 가능하여 상대적으로 defect의 형성을 억제할 수 있는 우월성이 있다⁷⁾.

화학 양론적으로 증착된 이상적인 ZnO박막은 밴드갭 3.36의 직접형 반도체로서 UV대역에서의 발광특성을 보이지만, 실제 박막의 경우 박막이 화학양론적으로 증착되지 못하고, Zn의 과잉이나 O의 부족으로 n형의 반도체 특성을 갖게 되는데, 이 경

*Corresponding author. E-mail : rsang@hanmail.net

우 green, yellow 등의 가시광선영역의 발광을 한다. ZnO의 결합구조에서 산소의 vacancy는 산소주변의 8개의 가전자 중 6개의 전자만을 제거한다. 따라서 남아 있는 두개의 전자는 donor가 되고, 이러한 defect가 발생한 ZnO박막은 n 타입의 반도체가 된다. 실제로 다양한 불순물 레벨이 여러 종류의 defect에 의해 형성되고, 결국 다양한 가시광선 영역에서의 발광이 발생한다^{8,9)}. 이러한 defect 특성은 기판과 박막의 격자상수차이 및 박막의 성장조건에 따른 잔류응력과 박막의 결정성에 의존한다⁹⁾. 또한 다른 두 재료를 layer로 붙이면, 재료의 원자 결합력이나 격자상수가 다르기 때문에 열팽창계수와 탄성계수 차이가 발생하게 된다. 이러한 차이 때문에 박막과 기판사이에 열응력과 잔류응력이 존재하게 된다. 이러한 응력 때문에 변형이 발생하는데, 이러한 변형은 소자를 사용하거나 제조하는데 문제가 될 수 있다¹⁰⁻¹⁴⁾. 따라서, 증착조건에 따른 박막의 stress와 microstructure, 광학적 성질 등에 관한연구는 매우 의미있는 일이 될 것이다.

본 연구에서는 R.F sputtering 방법을 이용하여 Si(100), Al₂O₃(0001) 기판에 ZnO박막을 증착하였다. 공정조건에 따른 특성변화를 연구하기 위해서 기판온도와, R.F파워를 변화시키면서 박막을 증착하였다. 온도와 파워효과만을 고려하기위해서 두께, 가스유량, 공정압력등의 조건은 일정하게 하였다. ZnO 박막의 특성을 평가하기 위해서 LSM(laser scanning method), SEM(scanning electron microscopy), PL(photo luminescence)을 사용하였다.

2. 실험방법

ZnO박막을 R.F. sputtering방법으로 2 inch ZnO 소결체(99.999% purity) 타겟을 사용하여 기판에 증착하였다. 본 실험에서는 Si(100)기판과 Al₂O₃(0001) 기판을 사용하였다. 기판의 두께는 Si기판이 202 μm, Al₂O₃기판이 430 μm이었고 기판의 사이즈는 Si와 Al₂O₃기판 모두 1.5(length)cm×0.5(width)cm로 같게 했다. Si기판의 경우 HF를 이용하여 표면의 산화막을 제거한 다음 아세톤, 알콜, 증류수 순으로 세척하였고, 사파이어 기판은 아세톤, 알콜, 증류수 순으로 세척하였다. 기판 세척 후 LSM을 이용하여 기판의 초기곡률을 측정하였다. LSM은 박막응력과 관련하여 곡률변화 측정에 가장 일반적으로 사용되는 방법이다¹⁴⁾. 그림 1에 LSM의 개략도를 나타내었다. 초기곡률 측정 후 R.F 마그네트론 스퍼터를 사용하여 ZnO박막을 증착하였다. 기판에 ZnO박막을 증착하기 위해서 초고순도 산소(5N)가 사용되었

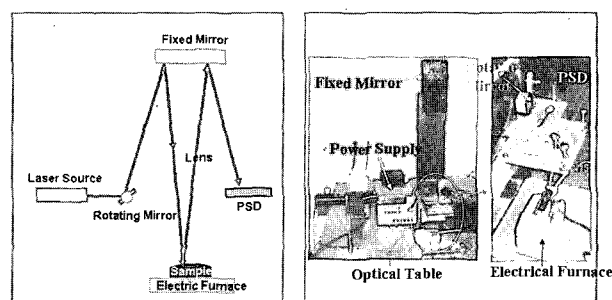


그림 1. LSM System (laser scanning device).

표 1. ZnO 박막 증착조건

기판 종류	기판 온도	R.F. Power	가스 유량	공정 압력	기판 두께
Si (100)	상온 400°C 800°C	50 W	O ₂ 100%	10 mTorr	202 μm
		75 W			
		100 W			
		125 W			
		150 W			
Al ₂ O ₃ (0001)	800°C	50 W	O ₂ 100%	10 mTorr	430 μm
		75 W			
		100 W			
		125 W			
		150 W			

고 초기 진공은 10⁻⁶mTorr였다. 증착시의 공정압력은 10 mTorr로 고정하였다. 온도는 400°C부터 800°C까지 변화시켰다. R.F파워는 50 W부터 150 W까지 변화시켰고 산소분압은 100%로 고정시켰다. 총유량은 40 sccm으로 고정하였다. 기판과 타겟의 거리는 5 cm이다. 표 1에 Sputtering 공정조건을 나타내었다. ZnO박막의 증착이 끝난 후, LSM을 이용하여 박막의 증착 후 곡률을 측정하였다. 온도에 따른 열응력 변화를 알아보기 위해서 증착이 끝난 시편들은 상온부터 250°C까지 열싸이클링을 실시하였다. 분석 시 시편의 파손을 막기 위해서 박막 증착 시 여분의 시료를 장입하여 완전한 시편은 곡률을 측정하고 여분으로 장입한 시료를 가지고 SEM, PL 등의 분석을 실시하였다. SEM을 이용하여 박막의 미세구조를 관찰하였으며 분석에 이용된 기기는 Hitachi사의 S-4700이며 이를 이용하여 증착된 박막의 두께와 미세구조 및 표면을 관찰하였다. ZnO의 발광 특성을 조사하기 위해 PL측정을 실시하였는데, SPEX사의 SPEX1403(325 nm He-Cd laser)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

SEM의 단면사진으로부터 박막의 측정두께와 측정 곡률반경을 Stoney 식에 대입하여 각 시편의 잔류응력을 계산하였다¹⁴⁾.

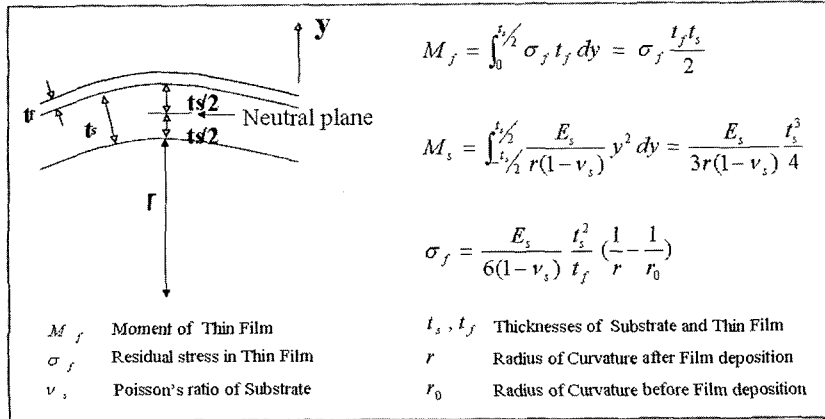


그림 2는 증착조건과 증착기판이 다른 각시편의 SEM 사진이다.

상온에 Si기판에 증착된 ZnO박막의 경우, R.F.파워가 증가함에 따라 grain size가 증가함을 볼 수

있다. 400°C에서 Si기판에 증착된 ZnO 박막의 경우, 파워 증가에 따라서 grain size가 증가함과 동시에 dimple들이 나타나고, 파워가 증가할수록 dimple의 size나 개수가 증가함을 볼 수 있다. 800°C

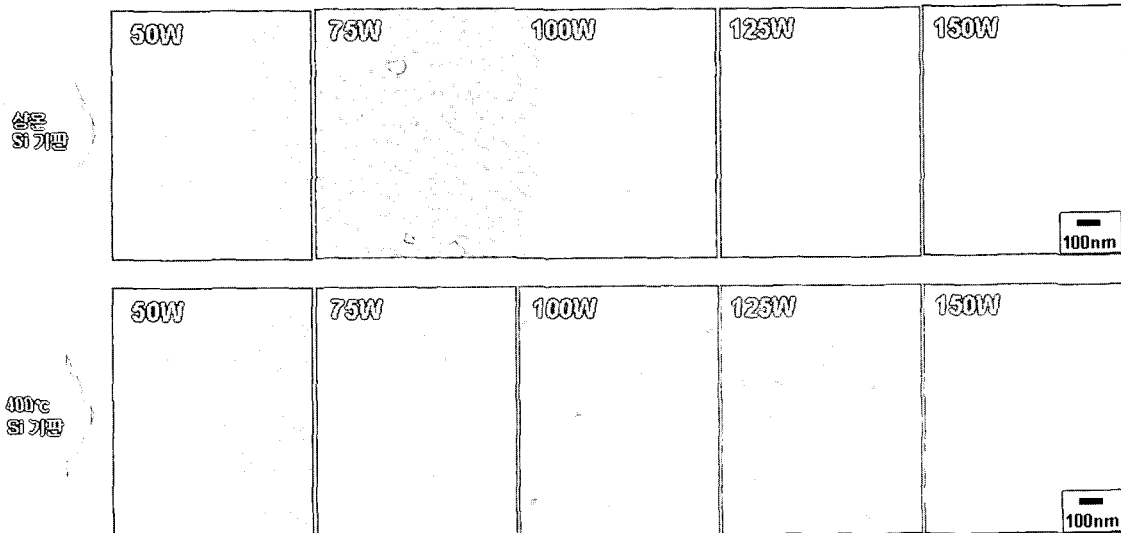


그림 2(a) 상온과 400°C에서 Si기판에 증착된 ZnO박막의 R.F.파워에 따른 미세구조의 변화

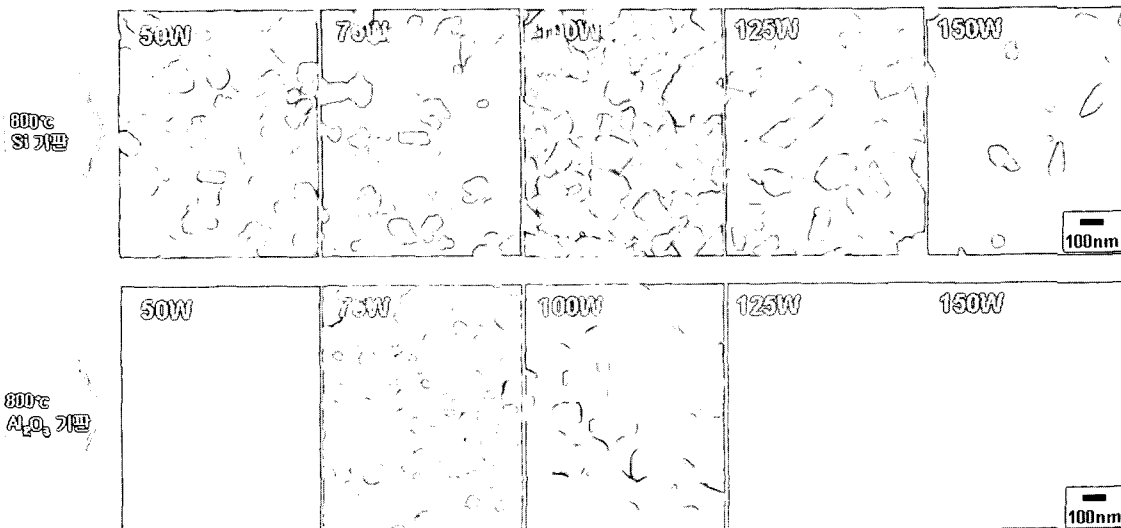


그림 2(b) 800°C에서 Si기판과 사파이어기판에 증착된 ZnO박막의 R.F.파워에 따른 미세구조의 변화.

Si기판에 증착된 ZnO박막의 경우, R.F.파워 50 W에 서는 상온이나 400°C에 비해 훨씬 증착율이 떨어 져서 시료 전체에 걸쳐 균일하게 박막이 성장하지 못하고, 일부분만이 증착되었다. 800°C에서는 상온 이나 400°C와는 다르게 완전한 c-axis columnar 성 장을 하지 않고, 결정화 성장을 하는 것으로 나타 났다. 또한 파워증가에 따라 표면이 상당히 거칠어 지고 grain size도 증가하는 것을 볼 수 있다. 800°C 에서 사파이어 기판에 증착된 ZnO박막의 경우, Si 기판에 증착한 ZnO박막에 비해 막질이 훨씬 우수 한 것으로 나타났다. 이는 사파이어의 결정구조가 ZnO와 비슷한 육방정계이기 때문이다. 또 원자 결 합시의 mismatch가 20% 이상 나지만 geometrical necessary dislocation의 존재로 인해 막질이 향상된

다. 또 Si기판 같은 경우 HF로 산화막을 제거하지 만, 완전하게 제거할 수 없기 때문에 Si기판위에 SiO₂층이 존재하게 된다. 이 산화막층의 존재로 인 해 Si위의 ZnO박막의 막질이 저하하게 된다. 그림 2(b)에 800°C에서 Si기판과 사파이어기판에 증착된 ZnO박막의 SEM사진을 나타내었다.

그림 3에 R.F.파워에 따른 ZnO박막의 두께와 잔 류응력 변화를 나타냈다. 박막의 두께는 파워증가 에 따라 일반적으로 증가하는 경향을 보였고 특히, 사파이어 기판위에 800°C에서 증착된 시편의 경우 거의 직선적인 증가를 나타내었다. ex-situ stress의 경우 파워보다는 온도의 영향이 크다. 온도가 증가 함에 따라 일반적으로 잔류응력 값이 적게 나타났다.

그림 4에 800°C에서 사파이어기판과 Si기판에 증

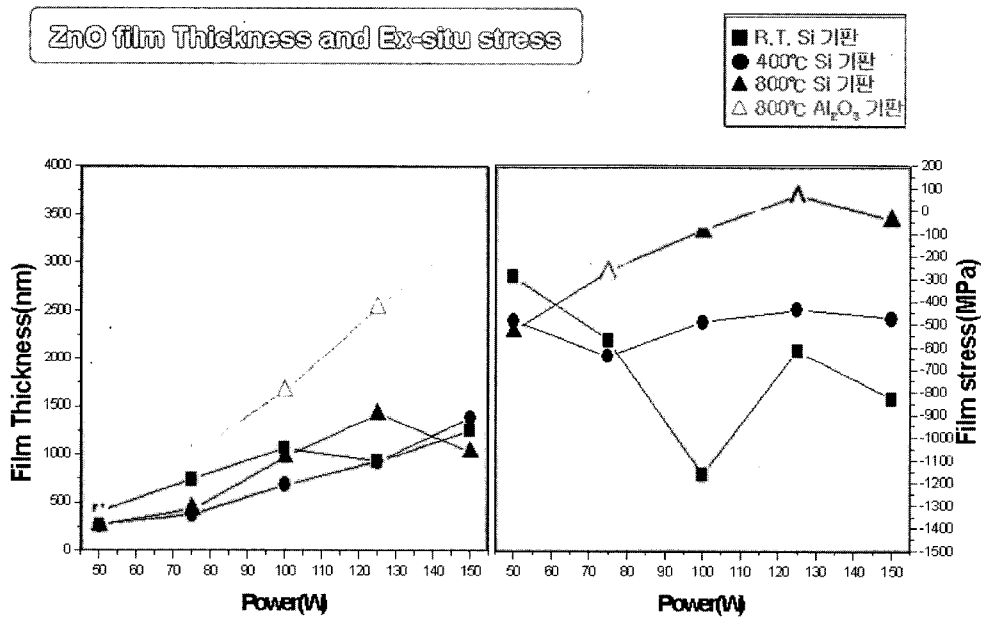


그림 3. 파워에 따른 박막의 두께와 잔류응력 변화.

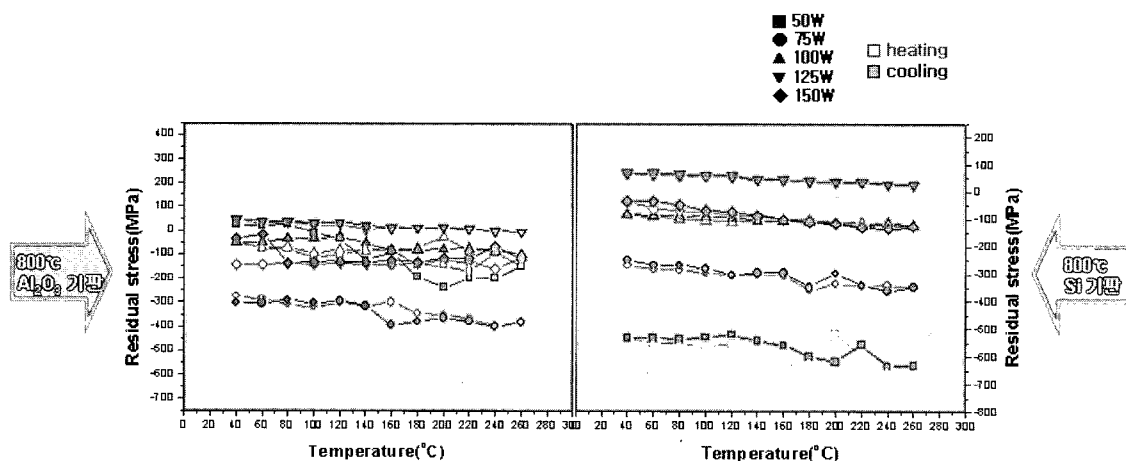


그림 4. 800°C에 사파이어기판과 Si기판에 증착된 ZnO박막의 열싸이클링 거동.

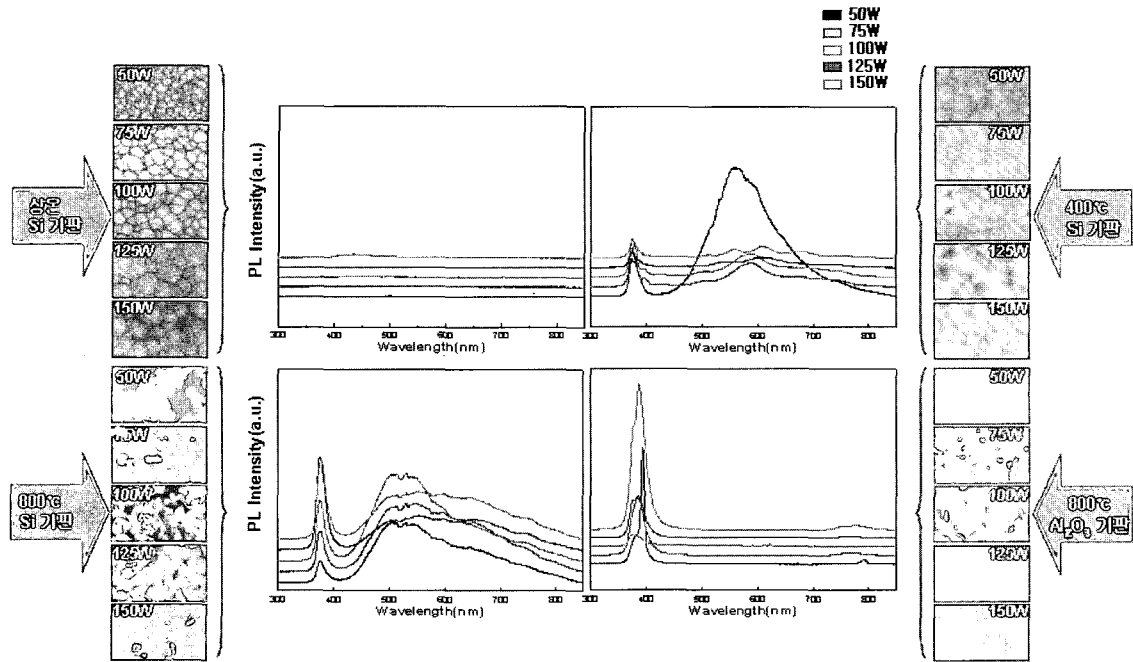


그림 5. 각시편의 미세구조와 PL data.

착한 ZnO박막의 열싸이클링 거동을 나타내었다. 열싸이클링의 경우 Si 기판에 증착한 시료들 보다 사파이어 기판에 증착한 시료가 더 안정적인 stress거동을 보였다. 각 시편의 미세구조와 PL data를 비교해 그림 5에 나타내었다. Si기판의 시료들에 비해 사파이어 기판에 증착된 시료들이 뛰어난 PL특성을 나타냈다. 800°C의 경우 stress가 줄어드는 경우에 UV강도가 증가하는 경향을 나타냈는데, 온도가 증가함에 따라 columnar의 표면적이 증가하면 잔류응력이 줄어들게 되고 잔류응력이 적다는 것은 결함이 적다는 것으로 생각되어지므로 이로 인해서 PL에서의 UV의 강도가 강해지는 것으로 생각되어진다.

4. 요약

ZnO박막을 R.F. sputtering방법으로 R.F. Power와 기판온도를 공정변수로 하여 Si(100)과 Al₂O₃(0001) 기판에 증착하였다. 공정변수에 따른 박막의 미세구조와 잔류응력 및 광학적 특성 등을 평가하였다. 전반적으로 R.F. Power증가에 따른 박막의 미세구조는 결정립이 커지면서 더 거칠어지는 것으로 나타났다. 기판온도 800°C에서 증착된 박막의 경우, Si기판에 증착한 것보다 Al₂O₃기판에 증착된 박막의 막질이 우수한 것으로 나타났다. 박막의 잔류 응력변화는 R.F. Power보다는 기판 온도에 더 의존하는 것으로 나타났다. 대부분의 시

편의 잔류응력이 공정변수인 기판온도가 증가할수록 작아지는 것으로 측정되었다. ZnO박막의 열안정성을 평가하기위해 열싸이클링을 실시하였다. 열싸이클링 결과 Al₂O₃(0001)기판에 증착된 박막이 Si(100)기판에 증착된 것보다 열안정성이 우수한 것으로 나타났다. PL측정의 경우, Al₂O₃기판에 증착된 ZnO박막이 Si기판에 증착된 것보다 UV영역의 발광이 크고 가시광선영역의 발광이 작은 것으로 나타났다. 이것은 박막안의 결함이 작아서 낮은 잔류응력을 갖고 있기 때문인 것으로 생각된다.

사 사

이 연구는 성균관대학교 플라즈마 응용 표면 기술 연구센터(CAPST, ERC) 지원 연구비로 수행되었음을 알려드립니다.

참고문헌

1. B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, G. Liao, Journal of the Electrochemical Society, 148(3) (2001) G110.
2. H.-J. Ko, T. Yao, Y. Chen, S.-K. Hong, J. Appl. Phys., 92 (2002) 4354.
3. T. Ohgaki, N. Ohashi, H. Kakemoto, S. Wada, Y. Adachi, H. Haneda, T. Tsurumi, J. Appl. Phys., 93 (2002) 1961.
4. Y. Chen, D. M. Bagnall, H.-J. Koh, K.-T. Park, K.

- Hiraga, Z. Zhu, T. Yao, *J. Appl. Phys.*, 84 (1998) 3912.
5. K.-K. Kim, J.-H. Song, H.-J. Jung, W.-K. Choi, S.-J. Park, J.-H. Song, J.-Y. Lee, *J. Vac. Sci. Technol., A* 18 (2000) 2864.
 6. S.-H. Jeong, B.-S. Kim, B.-T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003) 2625.
 7. 최원국 세라미스트, 제6권, 제2호, 2003년 6월.
 8. D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, J. E. Van Nostrand, R. Jones, J. Jenny, *Solid State Communications*, 10-6(10) (1998) 701.
 9. D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, J. E. R. L. Jones, C. W. Litton, W. Harsch, G. Cantwell, *Journal of Luminescence*, 82 (1999) 173.
 10. W. D. Nix, R. F. Mehl Medalist, *Metall. Trans. A*, 20A (1989) 2217.
 11. A. Gouldstone, Y.-L. Shen, S. Suresh, C. V. Thompson, *J. Mater. Res.*, 13 (1998) 1956.
 12. Y. Kim, *J. Electron. Mater.*, 26(9) (1997) 1002.
 13. K.-H. Cho, Y. Kim, *J. Mater. Res.*, 14(5) (1999) 1996.
 14. Y. Kim, S.-H. Choo, *Thin Solid Film*, 394 (2001) 284.