

RF Magnetron Sputtering 법을 이용한 압전성 ZnO 박막의 제조 및 그 표면분석

임상우 · 설용건[†] · 최지원* · 이전국* · 정형진*

연세대학교 화학공학과

*한국과학기술연구원 세라믹스부

(1994년 8월 22일 접수, 1994년 12월 15일 채택)

Preparation of Piezoelectric ZnO Thin Films by RF Magnetron Sputtering Method and Their Surface Analysis

Sang Woo Lim, Yong Gun Shul[†], Jei Woon Choi*, Jeon Kuk Lee* and Heyong Jin Jung*

Dept. of Chemical Eng., Yonsei University

*Div. of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology

(Received 22 August 1994; accepted 15 December 1994)

요 약

고주파 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 증착조건의 변화에 따라 Si(100), Al/Si, SiO₂/Al/Si 등의 기판 위에 산화아연 박막을 제조하였으며, 막의 성장속도, 결정구조, 미세구조, 화학적 상태 및 막의 조성을 분석하였다. 특히, 여러 증착조건 중 스퍼터링 압력, 반응성 가스인 산소와 방전 가스인 아르곤의 비, 기판의 재질 등의 변화가 막의 성장속도, 결정성 및 stoichiometry의 형성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 막의 증착조건 중 스퍼터링 압력과 혼합가스 중의 산소의 분율에 따라 막의 성장속도가 변화하였으며 기판의 종류에 따라라도 성장속도는 변화하였다. 5×10^{-3} Torr 이상의 스퍼터링 압력하에서는 모든 증착조건에서 c축 배향이 관찰되었다. 증착된 산화아연 막의 stoichiometry는 예상과는 달리 혼합가스 중의 산소 분율의 증가에는 그다지 영향을 받지 않는 것으로 관찰되었으며, 스퍼터링 압력에 크게 좌우되는 것으로 밝혀졌다. 즉, 혼합가스 중의 산소 분율의 변화는 산화아연 막의 성장속도와 결정성에 영향을 미치지만, 증착된 막의 stoichiometry에는 그다지 영향을 주지 못하였다. 그러나, 스퍼터링 압력의 변화는 막의 성장속도와 결정성은 물론, stoichiometry에도 상당한 영향을 끼칠 수 있었다. 또한, 전극과 절연층으로 도입된 알루미늄과 SiO₂, 그리고 실리콘 등의 기판의 종류에 따라라도 막의 성장속도, 결정성, stoichiometry의 작은 변화가 관찰되었다. 250°C의 기판온도, 200 W의 고주파출력의 조건에서는 기판의 종류에 관계없이 5×10^{-2} Torr의 스퍼터링 압력하에서 화학양론적 산화아연, ZnO 막을 얻을 수 있었다.

Abstract—Zinc oxide thin films have been prepared on Si(100), Al/Si and SiO₂/Al/Si substrates by radio-frequency magnetron sputtering method under various deposition conditions. We have investigated the growth rate, crystal structure, morphology, chemical state and composition of the zinc oxide thin films. First of all, we investigated these properties at various sputtering pressures, O₂/Ar gas ratios and with different substrates. The growth rate strongly depends on the sputtering pressure and O₂/Ar gas ratio, and also depends a little on the kinds of substrates. C-axis orientations were obtained under all the deposition conditions

for sputtering pressures above 5×10^{-3} Torr. Contrary to our expectations, the stoichiometry of the zinc oxide films does not depend on the O_2/Ar gas ratio, but depends strongly on the sputtering pressure. Thus, the oxygen mole fraction in the chamber affects the growth rate and crystallinity, but not the stoichiometry of the zinc oxide films. On the other hand, the sputtering pressure strongly affects the stoichiometry as well as the growth rate and crystallinity. Finally, the growth rate, crystallinity and stoichiometry of the zinc oxide thin films changed slightly with the different substrates. Under a substrate temperature of $250^\circ C$ and RF power of 200W, we could obtain the stoichiometric zinc oxide films at sputtering pressure of 5×10^{-2} Torr for all of the substrates.

1. 서 론

스퍼터링으로 증착시킨 산화아연 박막은 뛰어난 압전 박막 물질이며 광전계수, 굴절계수 등이 크기 때문에 압전변환소자, 탄성표면파 소자 등으로 응용되어져 왔다 [1-8].

산화아연 박막을 제작하는 방법 중 현재 가장 신뢰할 수 있는 방법으로는 타겟으로서 산화아연 소결체를 사용하고 방전가스로는 아르곤과 산소의 혼합가스를 사용하여 방전공간에 자장을 걸어주며 고주파방전으로 스퍼터링시키는 고주파 마그네트론 스퍼터링법으로서 스퍼터링으로 제작된 산화아연 박막은 매우 유용한 압전 박막 재료로서 여겨지고 있다[9].

고주파 스퍼터링법으로 증착된 박막의 구조와 물성을 좌우하는 중요한 인자로서는 증착시의 기판온도, 고주파출력, 산소농도, 스퍼터링 압력, 기판의 성질 등을 들 수 있으며 그러한 인자에 의해 막의 성장속도, 결정구조, 광학적 성질, 전기적 성질 등이 변화한다[10].

산화아연은 ZnO_{1-x} (또는 $Zn_{1-x}O$)로 표현되며 과잉의 아연이 donor 역할을 하는 비화학양론적(nonstoichiometric) n형 산화물반도체이다. 그로 인해서, 압전 박막으로 응용되는 산화아연 박막을 저주파 영역에서 사용할 때에 전도도의 증가로 직류전류에 의해 loss가 발생하여 내전압이 낮아지는 것이 문제점으로 인식되고 있다. 이러한 문제의 해결방법으로서 Li 등의 acceptor의 doping에 의해 저항을 높이거나 산화아연 막을 절연막인 SiO_2 막으로 포장하는 방법 등이 있지만[11], 보다 근본적인 해결방법은 화학양론적 산화아연 박막의 제작에 있다. 또한, 산화아연 막이 압전 박막으로 응용되기 위해서는 c축 배향성이 좋아야 한다.

제작된 박막의 평가는 그 목적에 맞춰 결정성, 화학적 상태, 물성 등의 관점에서 이루어질 수 있으며 따라서 압전성 산화아연 박막은 XRD, SEM, XPS, AES 등의 분석과 전기 전도도, 압전성 등의 측정으로부터 평가되어질 수 있다. 그 중에서도 박막의 화학 상태와 조성 및 결정성 등이 무엇보다 중요하게 고려되어야 하는데, 이는 그로부터 증착된 박막의 성장과정을 유추해 볼 수

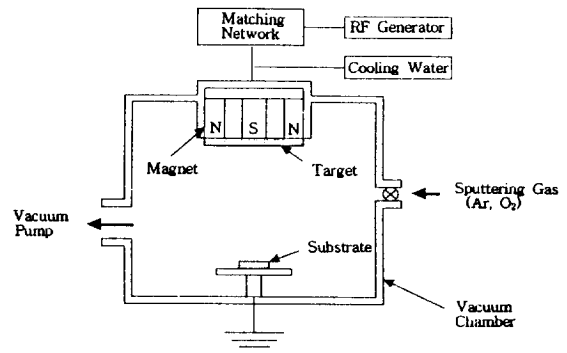


Fig. 1. Radio-frequency magnetron sputtering system.

있고 막의 전기적 특성과 같은 물성도 미리 예상해 볼 수 있기 때문이다.

2. 실험방법

산화아연 박막을 증착하는 고주파 마그네트론 스퍼터링 장치의 대략적인 모형을 Fig. 1에 나타내었다. 반응실 내의 진공은 터보 펌프와 로타리 펌프를 사용하여 유지시켰으며 스퍼터링에 사용되는 전원을 공급하기 위하여 13.56 MHz의 주파수와 750 Watt까지의 출력을 갖는 고주파 출력 공급기(ENI power system ACG-6)가 사용되었다. 또, 발생된 고주파 출력을 효율적으로 인가하기 위해서 matching network(ENI model Matchwork 5)이 이용되었으며 초기진공도는 1×10^{-5} Torr에서 이루어졌다.

순도 99.9%의 4 inch의 산화아연 소결체를 타겟으로 하여 p형 (100) 실리콘 웨이퍼 위에 산화아연 막을 증착시켰으며 그 외에, 전기적 특성을 측정하기 위해 전극으로 도입되는 알루미늄의 역할을 알아보기 위하여 실리콘 위에 진공증착으로 알루미늄을 증착시키고 그 위에 산화아연 막을 증착시켰다. 또, SiO_2 층을 첨가함으로써 서두에 언급한 문제점을 보완하기 위하여, 증착된 알루미늄 위에 고주파 마그네트론 스퍼터링으로 다시 SiO_2 를 증착시키고 그 위에 산화아연 막을 증착

Table 1. Sputtering conditions of ZnO thin films

Deposition parameters	Conditions
RF power	200, 300, 400(W)
Substrate temperature(T_s)	R.T., 250, 400($^{\circ}$ C)
Target-substrate distance	40(mm)
O ₂ /Ar gas ratio	0/100, 25/75, 50/50, 75/25, 100/0
Sputtering pressure(P_s)	5×10^{-3} , 1×10^{-2} , 5×10^{-2} , 1×10^{-1} (Torr)

시키기도 하였다. SiO₂도 마찬가지로 순도 99.9%의 4 inch 타겟을 사용하여 증착시켰다. 타겟-기판 간의 거리는 40 mm로 고정시키고 증착 변수인 스퍼터링 압력, 혼합가스 중의 산소와 아르곤의 비, 기판온도 및 고주파 출력 등을 변화시키며 산화아연 막을 증착시켰다. Table 1에 증착조건을 나타내었다.

증착된 막의 두께는 Tencor의 Alpha-step 200을 사용하여 측정되었으며 증착된 산화아연 박막의 입자의 크기, morphology 및 단면 등을 SEM(Akashi DS-130 모델)을 이용하여 관찰하였다. 또한, 증착된 박막의 결정성 및 (002) 배향을 알아보기 위해 X-ray Philips PW 1817 model을 사용하여 X선 회절 분석을 하였다.

또, 증착된 산화아연 막의 화학상태 및 결합상태 분석과 정량분석을 위해 2803-S PROBE를 이용하여 XPS 분석을 행하였으며, 4 keV의 아르곤 이온을 사용하여 에칭해가며 분석하였다. X-선원(X-ray source)으로는 AlK α 가 이용되었다. 하전효과를 방지하기 위해서 전자 shower와 4 eV의 neutralizer가 사용되었다. 또한, 박막의 조성 분포 및 그 변화와 막의 생성과정, 또, 계면의 상태 등을 알아보기 위해서 AES 분석을 행하였다. 측정장치는 PERKIN-ELMER Φ -670을 사용하였으며 depth profiling을 함으로써 시편의 깊이 방향의 조성 분석을 하였다. 5 keV의 빔이 사용되었고 depth profiling은 4 keV의 아르곤 이온을 사용하여 실행되었다. 그리고 보다 정확한 정량분석을 위하여 RBS 분석이 행해졌는데, Maximum Terminal Voltage 1.7 MV의 Tandem Van de Graaff 가속형식을 이용한 NEC 5SDH-2 가속기가 이용되었다. 빔으로서 헬륨 이온이 사용되었으며, 빔 에너지는 2.425 MeV였다.

3. 결 과

3-1. 성장과정 및 결정성

3-1-1. 막의 성장속도

Fig. 2는 각각 기판을 달리하여 증착시킨 산화아연

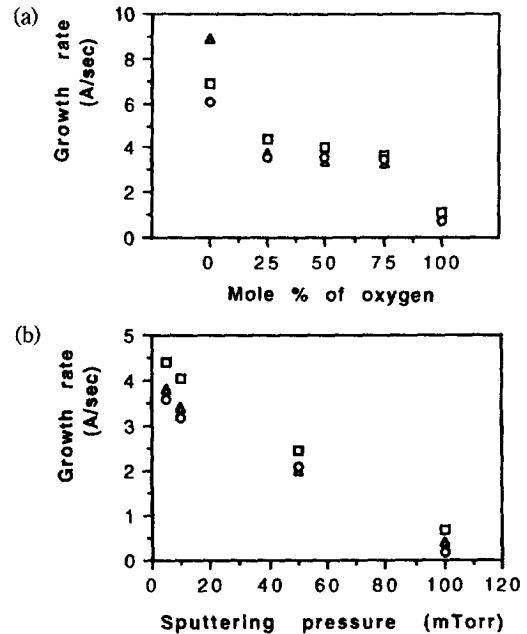


Fig. 2. Growth rate of ZnO films on various substrates as a function of deposition parameters at RF power of 200W and T_s of 250 $^{\circ}$ C.

(○: ZnO/SiO₂/Al/Si, □: ZnO/Al/Si, △: ZnO/Si)

(a) various oxygen gas ratios at constant P_s of 5×10^{-3} Torr, (b) various sputtering pressures at constant gas ratio of O₂/Ar = 25/75.

막의 성장속도를 나타낸 것으로서 생성된 막의 성장속도는 대체로 스퍼터링 압력의 증가, 또는 혼합가스 중의 산소/아르곤의 가스 비의 증가에 따라 감소하는 경향을 보였다. 5×10^{-3} Torr에서 1×10^{-1} Torr로의 스퍼터링 압력의 증가에 따른 성장속도의 감소는 가스 산란의 증가에 기인한다[12]. 그리고, 산소는 아르곤에 비해 타겟의 스퍼터링을 일으킬 수 있는 비율이 상대적으로 작기 때문에 혼합가스 중 산소가 증가할수록 스퍼터링 속도가 저하하여 막의 성장속도가 감소한다고 생각된다. 아르곤 등의 회가스를 방전가스로 사용하는 경우에는 이것이 비활성이므로 타겟 표면의 원자를 쳐내고 자신도 대부분은 공간으로 확산하는 반면, 산소 등의 다른 반응성 이온들의 경우에는 타겟 물질에 달라붙을 가능성이 있기 때문이다. 막의 성장속도는 기판온도에 대해서는 그다지 영향을 받지 않았으며, 고주파 출력이 커질수록 증가했다. 한편, 산소가 첨가되지 않은 경우를 제외하고는 Al/Si의 위에서 성장한 산화아연의 막이 다른 것에 비해 성장속도가 빠르다는 것을 알 수 있으며 이와 비슷한 결과가 보고되어 있다[10].

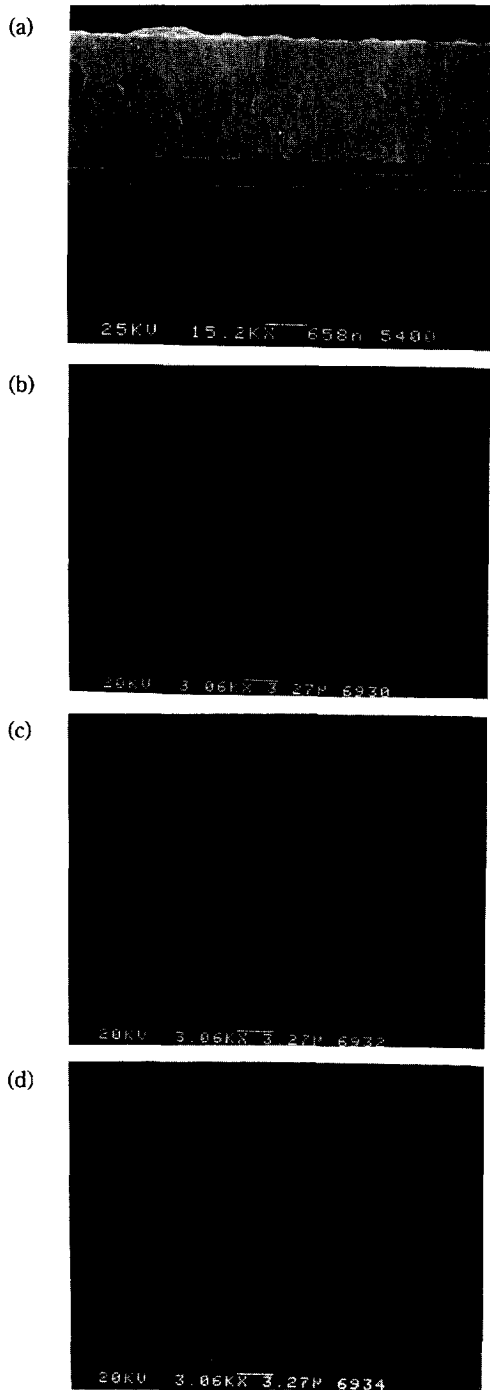


Fig. 3. SEM micrographs of ZnO films deposited at RF power of 200W, T, of 250°C, P, of 5×10^{-3} Torr and $O_2/Ar=25/75$.

(a) cross section of ZnO film on $SiO_2/Al/Si$, (b) surface of $ZnO/SiO_2/Al/Si$, (c) $ZnO/Al/Si$, (d) ZnO/Si .

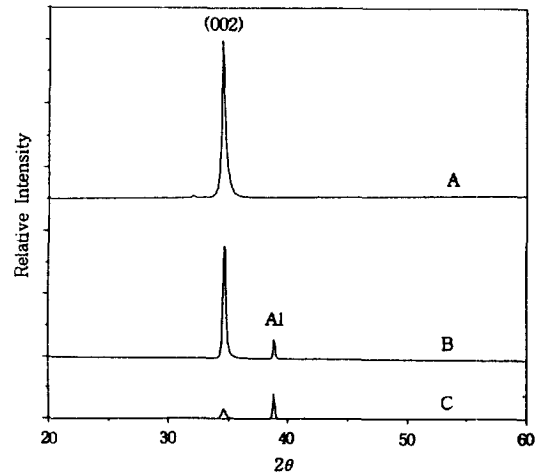


Fig. 4. XRD patterns around the (002) peak for ZnO films deposited on various substrates at RF power of 300W, T, of 400°C, P, of 5×10^{-3} Torr and $O_2/Ar=25/75$.

A. ZnO/Si , B. $ZnO/Al/Si$, C. $ZnO/SiO_2/Al/Si$.

3-1-2. 미세구조

모든 증착조건에서 columnar 구조를 갖는 산화아연 막이 성장하였다. Fig. 3(a)는 산화아연 막의 단면으로서 그 두께는 1.85 μm 정도이다. 산화아연 막이 0.25-0.4 μm 정도의 두께로 증착되었을 때에 $ZnO/SiO_2/Al/Si$ 와 $ZnO/Al/Si$ 구조로 증착된 경우의 막은 ZnO/Si 구조로 증착된 경우의 막과는 약간 다른 표면구조를 보였다[Fig. 3 (b), (c), (d)]. 그러한 미립자들은 단순한 오염이나 손상에 의한 것이 아니라 막이 부분적으로 도상 성장 (island growth)하는 것이라고 생각된다. Grain size는 기판온도가 증가함에 따라 약간 커졌고, 혼합가스 중의 산소의 증가에는 그다지 영향받지 않았다.

3-1-3. 결정성 및 c축 배향

증착된 산화아연 박막의 결정성을 X선 회절 분석으로 관찰하였다(Fig. 4). 스퍼터링 증착된 산화아연 박막은 모두 다결정이었으며 기판 위에서 수직인 c축 배향으로 성장하여 (002) 방향의 peak가 관찰되었다.

반응실 내의 스퍼터링 압력이 일정한 경우에는 혼합가스 중 산소의 양이 증가할수록 (002) peak 강도가 작아졌으며, 스퍼터링 압력이 증가하면 그 강도가 커져 1×10^{-2} Torr에서 최대치를 보였다. 또, 기판온도에 관계없이 (002) 배향이 관찰되었고 낮은 기판온도에서도 (002) 배향의 peak 강도가 크게 관찰되었다. 기판이 실리콘 단결정일 때 (002) 방향의 배향이 잘 되었으며 Al/Si 또는 $SiO_2/Al/Si$ 의 위에서 성장한 막의 경우는 (002) 배향이 일어났으나 그 강도는 작았다. Fig. 4는

Table 2. Deposition conditions of samples analysed by XPS, AES and RBS

Sample	T _s (°C)	P _s (Torr)	O ₂ /Ar	P _{O₂} (mTorr)	Structure
A	250	5×10^{-3}	0/100	0	ZnO/SiO ₂ /Al/Si
B	250	5×10^{-3}	25/75	1.25	ZnO/SiO ₂ /Al/Si
C	250	5×10^{-3}	100/0	5.00	ZnO/SiO ₂ /Al/Si
D	250	5×10^{-2}	25/75	12.5	ZnO/SiO ₂ /Al/Si
E	250	1×10^{-1}	25/75	25	ZnO/SiO ₂ /Al/Si
F	250	5×10^{-3}	0/100	0	ZnO/Si
G	250	5×10^{-3}	25/75	1.25	ZnO/Si
H	250	5×10^{-3}	50/50	2.50	ZnO/Si
I	250	5×10^{-3}	75/25	3.75	ZnO/Si
J	250	5×10^{-3}	100/0	5.00	ZnO/Si
K	250	5×10^{-2}	25/75	12.5	ZnO/Si
L	250	1×10^{-1}	25/75	25	ZnO/Si

Table 3. Results of XPS surface analysis of each structure (after etching of 1 minute)

Sample	Zn2p _{3/2}	Zn2p _{3/2} -O1s	O'/Zn	O/Zn	Adsorbed oxygen(%)
A	1021.47	491.62	1.22	0.91	14.06
B	1020.82	491.39	1.17	0.92	11.28
C	1022.82	491.68	1.49	0.74	30.19
D	1020.87	491.58	1.24	1.00	10.57
E	1019.69	491.66	1.22	0.93	13.26
F	1023.92	491.64	1.16	0.94	10.35
G	1022.39	491.60	1.26	0.99	11.67
J	1021.78	491.59	1.17	0.90	12.42
K	1021.57	491.58	1.24	0.98	11.45
L	1021.25	491.57	1.21	0.93	12.50

기판의 종류에 따른 X선 회절 분석 결과를 나타낸 것으로서 분석된 산화아연 박막들은 동일한 두께로 증착된 것이다.

3-2. 화학상태 및 정량분석

증착된 산화아연 박막의 화학 및 결합상태 분석과 정량분석 등을 위하여 XPS 분석을 실시하였다. Table 2에는 XPS, AES, RBS 등으로 표면분석된 시편의 증착조건을, Table 3에는 XPS의 측정 결과를 나타내었다. 모든 결합에너지(binding energy)의 값은 C1s, 284.6 eV로 보정된 값을 나타내었으며, 정량분석에 이용된 sensitivity factor의 값은 Zn2p_{3/2}는 18.92, O1s는 2.93이었다.

증착된 산화아연 막의 Zn2p_{3/2} 결합에너지의 값은 ZnO/Si 구조로 증착된 경우가 ZnO/SiO₂/Al/Si에서보다 더

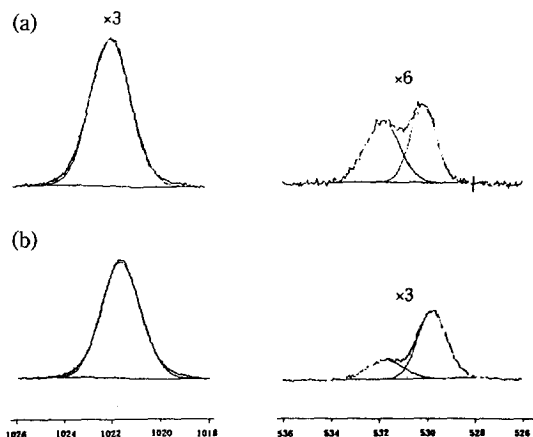


Fig. 5. XPS spectra of O1s and Zn2p_{3/2} from ZnO film on SiO₂/Al/Si deposited at RF power of 200W, T_s of 250°C, P_s of 5×10^{-3} Torr and O₂/Ar=0/100.

(a) as-received, (b) after etching of 1 minute.

였다. Fig. 5는 아르곤 이온 에칭을 해가며 분석한 XPS 결합에너지 peak로서, 산화아연은 이온 에칭에 의해서도 그 화학적 이동(chemical shift) 즉, peak 위치의 변화가 없다고 보고되어 있으나[13-15] 본 연구에서는 ± 0.05 eV 정도의 약간의 변화가 관찰되었다. 그리고, 에칭을 상태의 표면에서는 탄소의 오염에 의해 상대적으로 작은 O1s, Zn2p_{3/2} peak 강도를 나타냈으나, 깊이 방향으로 들어가며 그 강도가 커지고, 예상과는 달리 이온 에칭에 의해서도 산소가 두 상태로 존재함이 관찰되었다. 530 eV 정도의 작은 결합에너지 값의 peak는 산화아연의 산소, 532 eV 정도의 큰 결합에너지 값의 peak는 흡착된 산소의 그것이다[16]. Table 3의 O'/Zn에서 O'은 산화아연 막 중의 산소와 흡착된 산소의 값을 합한 값이며 O/Zn는 산화아연 박막에서 아연에 대한 산소의 비, 즉 ZnO_{1-x}에서의 1-x의 값을 나타낸다. O'/Zn의 값은 보통 1.20 ± 0.04 였으며 O/Zn은 특별한 경우를 제외하고는 약 0.94 이상의 양론비를 보였다. 대체로 ZnO/Si로 증착된 산화아연의 경우가 ZnO/SiO₂/Al/Si 구조로 증착된 것보다 stoichiometry가 더 잘 이루어졌다는 것을 알 수 있다.

250°C의 기판온도, 200 W의 고주파 출력의 조건에서, 5×10^{-3} Torr의 스퍼터링 압력하에서는 대략 O/Zn=0.91-0.95의 양론비를 보여 여전히 비화학양론적 산화아연 막임을 알 수 있었다. 그러나, 5×10^{-2} Torr의 스퍼터링 압력과 25%의 혼합가스 중의 산소 분율하에서는 기판의 종류에 관계없이 화학양론적 산화아연 막을 얻을 수 있었다.

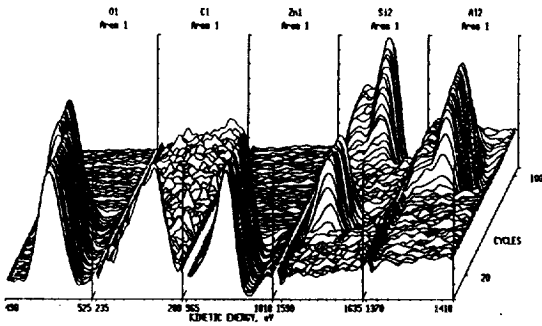
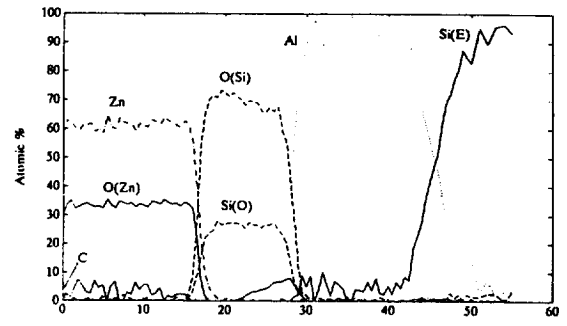


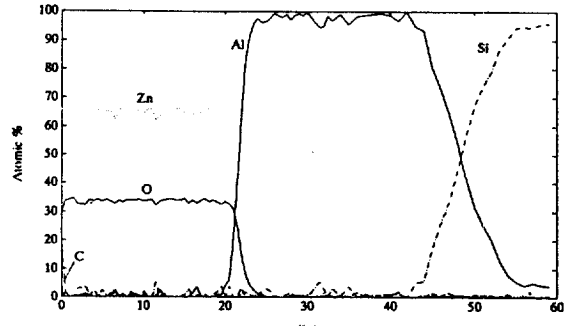
Fig. 6. Montage display of Auger depth profile from ZnO film on SiO₂/Al/Si deposited at RF power of 200 W, T, of 250°C, P, of 5×10^{-3} Torr and O₂/Ar=0/100.

스퍼터링 압력, 산소/아르곤의 가스 비, 기관의 종류를 달리하여 제작한 박막의 조성 분포 및 그 변화와 막의 생성과정, 또, 계면의 상태 등을 알아보기 위해서 AES 분석을 행하였다. 산화아연 중의 아연의 Auger peak는 막의 증착조건 및 기관의 종류에 관계없이 거의 일정한 모양을 지녔다. Fig. 6의 depth profile에 따른 ZnO/SiO₂/Al/Si 구조의 Auger peak의 변화를 보면 산소의 peak는 이온 에칭을 함에 따라 산화아연의 peak인 508 eV로부터 502 eV의 SiO₂ peak로 이동함을 알 수 있다. 또, 실리콘의 peak는 기관인 실리콘 peak와는 다른 모양의 peak가 SiO₂ 층에서 나타나고 있는 것도 알 수 있다. Fig. 7로부터 알 수 있듯이, depth profile 결과, 증착된 산화아연 막의 영역에서는 아연과 산소의 조성은 막의 깊이 방향으로 대체로 균일했다. ZnO-SiO₂, SiO₂-Al, Al-Si간의 계면을 관찰해 보면 ZnO-SiO₂, SiO₂-Al의 계면은 Al-Si의 계면보다 두께가 얇은 것으로 나타났다. 이는 막의 증착방법이 스퍼터링인가 진공증착인가 하는 제작상의 문제(ZnO와 SiO₂는 스퍼터링 증착인 반면 Al은 진공증착), 또는 계면에서의 막 구성 원소의 성질에 기인하는 것으로 생각된다. 또, 5×10^{-3} Torr의 스퍼터링 압력하에서는 혼합가스 중의 산소 분율의 증가에 따라 스퍼터링으로 증착된 계면의 크기가 증가함이 관찰되었다. 또한, depth profiling시의 이온 에칭의 시간의 경과로부터 미루어 볼 때, 대체로 아르곤만을 사용하여 증착한 경우를 제외하고는 ZnO/Al/Si 구조로 증착된 산화아연 막이 ZnO/SiO₂/Al/Si 또는 ZnO/Si 구조로 증착된 것보다 성장속도가 빨랐으며 이는 앞서(3-1-1) 언급한 내용과 일치한다.

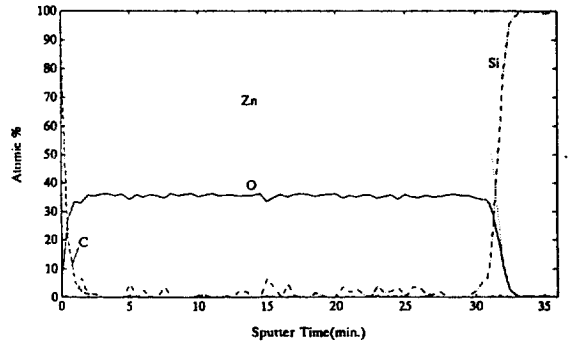
막의 상대적인 조성을 구해보면 250°C의 기관온도, 200 W의 고주파 출력에서는 5×10^{-2} Torr의 스퍼터링 압력하에서 증착된 산화아연 박막의 경우가 stoichio-



(a)



(b)



(c)

Fig. 7. Auger depth profile of ZnO thin films on (a) SiO₂/Al/Si, (b) Al/Si and (c) Si. Each film was deposited at RF power of 200W, T, of 250°C, P, of 5×10^{-3} Torr and O₂/Ar=0/100.

metry가 이루어졌다는 것을 알 수 있으며 이는 XPS를 통한 정량분석 결과와 일치한다.

보다 정확한 정량분석을 위하여 RBS 분석이 행해졌는데 ZnO/Si 구조로 증착된 시편 F의 산화아연 박막의 경우, 측정된 O/Zn의 값은 1.17이었으며 이는 XPS 분석으로부터 얻어진 O/Zn의 값과 매우 잘 일치한다. 이로부터 XPS를 이용한 정량분석 결과를 더욱 신뢰할 수 있게 되었다. Fig. 8은 혼합가스 중의 산소 분율을 변화시켜 증착한 산화아연 박막들(F-J)의 측정값을 비

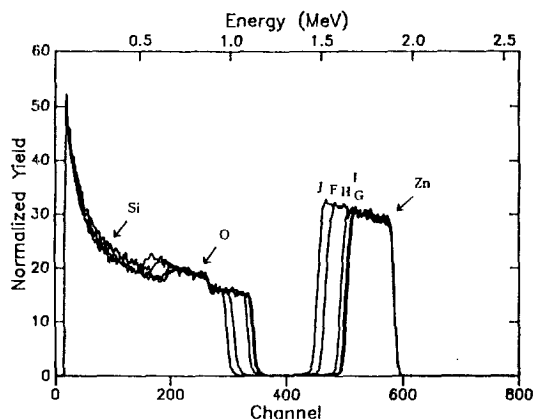


Fig. 8. RBS spectra from ZnO thin films deposited on Si at various O_2/Ar ratios. Each film was deposited at RF power of 200W, T, of 250°C and P, of 5×10^{-3} Torr.

F. 0/100, G. 25/75, H. 50/50, I. 75/25, J. 100/0.

교하여 나타낸 것으로서 스펙트럼의 폭과 높이로부터 막의 두께와 조성을 구할 수 있다. 가장 두꺼운 J와 가장 얇은 G의 두께의 차이는 $0.17 \mu m$ 정도이며 산소 분율의 변화에도 불구하고 막의 산소/아연의 조성비는 거의 같은 값을 보였다. 이로부터 5×10^{-3} Torr의 스퍼터링 압력하에서는 산소의 첨가나 증가에 의해서도 stoichiometry의 변화가 생기지 않는다는 것을 알 수 있다. 그리고, 막의 깊이 방향으로의 조성은 모두 균일함이 관찰되어 AES의 분석결과와 일치하였다. 한편, 다른 것에 비해 두께가 상대적으로 좀 더 두꺼운 F, J의 경우, 실리콘 peak가 약간 증가했는데 이는 기판인 실리콘 웨이퍼의 스펙트럼 채널링에 기인한다고 생각된다. 즉, 입사 빔이 산화아연 층을 지나며 각도분산을 하기 때문이라고 생각된다.

4. 고 찰

고주파 마그네트론 스퍼터링으로 제작된 산화아연 박막을 스퍼터링 압력, 산소/아르곤의 가스 비, 기판의 종류 등의 증착변수의 관점에서 평가해 보면 다음과 같다.

스퍼터링 압력이 증가하면, 대체로 막의 성장속도가 감소하였고 c축 배향성이 증가되었으며 stoichiometry가 이루어짐을 알 수 있었다. 스퍼터링 압력의 증가에 따른 막 성장속도의 감소는 가스 산란의 증가에 기인하며 c축 배향성의 증가와 stoichiometry의 형성은 산소 음이온 및 고에너지 중성입자의 플럭스의 감소와 그에 따른

재스퍼터링(resputtering)의 효과의 감소에 의한다고 생각된다.

산소/아르곤의 가스 비가 커질수록 막의 성장속도가 감소했고 c축 배향성도 저하되었으며 stoichiometry의 변화는 그다지 관찰되지 않았다. 혼합가스 중의 산소의 분율이 커지면 아르곤만으로 방전을 일으킨 경우에 비해 상대적으로 타겟을 스퍼터링시킬 수 있는 비율이 작아져서 성장속도가 저하되는 것으로 생각된다.

전극과 절연층으로 각각 도입된 알루미늄과 SiO_2 는 산화아연 막의 성장에 있어서 실리콘 기판과는 다소 다른 작용을 하는 것이 밝혀졌다. 대체로 Al/Si의 위에 증착된 산화아연 막이 성장속도가 컸고 (002) 배향성도 좋았으며 stoichiometry도 잘 이루어졌다.

스퍼터링 증착에 의한 박막 증착의 중요한 문제점은 플라즈마 상에서 기판으로의 하전 입자나 고에너지 중성원자에 의한 충격으로 특히, 산화물의 스퍼터링되는 선택적 스퍼터링, 음이온 효과, stoichiometry의 조절의 어려움, 성장하는 막과 플라즈마의 상호작용 등이 문제가 된다. 고에너지 중성원자가 생기는 이유는 분자와 이온간의 전하의 이동으로, 그 기회와 플럭스는 평균 자유행로, 즉, 반응실 내의 압력과 밀접한 관계가 있다. 압력이 낮아지면 당연히 그 기회는 감소하나 그 플럭스가 커서 성장하는 막의 재스퍼터링을 유발하고, 성장을 억제시키는 역할을 한다. 그러나, 압력이 증가하면 전하이동의 기회가 상대적으로 많아져 다수의 충돌로 플럭스가 감소하여 재스퍼터링의 효과가 감소하며, 그만큼 중성원자의 영향이 감소한다. 충돌하는 입자로부터 막의 원자에 에너지가 전달된다고 하는 스퍼터링 기구의 2성분 충돌 모델[17]을 고려하면 고에너지 중성원자는 막 생성시의 핵생성과 성장과정에서 막을 구성하는 원자들의 배열에 영향을 끼칠 것이며, 따라서 결정성과 stoichiometry의 형성에 영향을 미칠 것이라고 충분히 생각된다. Tominaga 등[18-20]은 그러한 고에너지 중성원자가 산소 원자라고 보고하고 있는데, 10^{-2} Torr 대의 압력하에서는 고에너지 입자는 산소 중성원자이고, 10^{-3} Torr 대의 압력하에서는 그 고에너지 입자가 산소 음이온과 산소 중성원자로서 혼재해 있다고도 보고하고 있다[19].

증착된 박막의 stoichiometry와 화학상태의 분석을 위해 XPS, AES, RBS 등의 분석이 이루어졌다. 생성된 막의 stoichiometry는 XPS, AES 등의 강도 측정에 의해 결정될 수 있는데 특히, 산화물의 경우에 그러한 정량은 XPS 특성 스펙트럼과 함께 산화상태와 조성을 결정하는데 있어서 매우 중요한 역할을 한다. 지난 수년간 산화아연 및 아연 화합물에 대한 XPS 등의 전자분광

분석의 연구가 있어 왔지만[21-24] 유감스럽게도 스퍼터링 조건을 달리하여 제작된 산화아연 막에 대한 연구는 찾아보기 어려웠다. 그 이유는, 산화아연과 같은 단순한 2원자 분자의 화합물은 peak의 화학적 이동의 차이가 주는 의미가 그리 크지 않고 조성의 차이도 극히 미미하기 때문이라고 생각된다. 따라서, AES, RBS 등과 같은 다른 분석 결과와 상호보완적으로 그 화학상태를 해석하고 stoichiometry를 결정하는 일이 필요하게 되었다.

5. 결 론

혼합가스 중의 산소 분율의 변화는 산화아연 막의 성장속도와 결정성에 영향을 미치지만, 막을 구성하는 아연 : 산소의 조성변화에는 그다지 영향을 주지 못했다. 그러나, 스퍼터링 압력의 변화는 막의 성장속도와 결정성은 물론, 막의 stoichiometry의 형성에도 상당한 영향을 끼침을 알 수 있었다. 즉, 결정성 좋은 화학양론적 막을 얻기 위해서는 혼합가스 중의 산소의 양을 줄이고 스퍼터링 압력을 크게 하여 산소 음이온 및 고에너지 중성원자의 플럭스를 감소시켜야 했다. 또한, 전극과 절연층으로 도입된 알루미늄과 SiO_2 , 그리고 실리콘 등의 기판의 종류에 따라라도 성장속도, 결정성 및 stoichiometry 등에서 약간의 변화가 관찰되었다.

250°C의 기판온도, 200 W의 고주파 출력의 조건에서는 기판의 종류에 관계없이 5×10^{-2} Torr의 스퍼터링 압력하에서 화학양론적 산화아연, ZnO 막을 얻을 수 있었다.

사용기호

P_{O_2} : oxygen partial pressure

T_s : substrate temperature

P_s : sputtering pressure

참고문헌

1. Smits, J. G., Tilmans, H. A. C., Hoen, K., Mulder, H., Vuuren, J. Van and Boom, G.: *Sens. Actuators*, **4**, 565(1983).
2. Blom, F. R., Bouwstra, S., Fluitman, J. H. J. and El-wenspoek, M.: *Sens. Actuators*, **17**, 513(1989).
3. 家木英治: *エレクトロニク・セラミクス*, 7月號, p. 11(1994).
4. Hickernell, F. S.: *J. Appl. Phys.*, **44**, 1061(1973).
5. Ambersley, M. D. and Pitt, C. W.: *Thin Solid Films*, **80**, 183(1981).
6. Yamamoto, T., Shiosaki, T. and Kawabata, A.: *J. Appl. Phys.*, **51**, 3113(1980).
7. Horsthuis, W. H. G.: *Thin Solid Films*, **137**, 185(1986).
8. Igasaki, Y. and Saito, H.: *J. Appl. Phys.*, **70**, 3613(1991).
9. Shiosaki, T. and Kawabata, A.: *Ferroelectrics*, **42**, 219(1982).
10. Van De Pol, F. C. M., Blom, F. R and Popma, Th. J. A.: *Thin Solid Films*, **204**, 349(1991).
11. Chen, P. L., Muller, R. S., White, R. M. and Joll, R.: "Thin Film ZnO-MOS Transducer with Virtually D. C. Response", *Proc. IEEE Ultrasonics Symp.*, Boston, MA, U.S.A., Nov., 945(1980).
12. Krupanidhi, S. B. and Sayer M.: *J. Appl. Phys.*, **56**, 3308(1984).
13. Hashimoto, S., Hirokawa, K., Fukuda, Y., Suzuki, K., Usaki, N., Gennai, N., Yoshida, S. and Koda, M.: *Surf. Interface Anal.*, **18**, 799(1992).
14. Kelly, R.: *Surface Sci.*, **100**, 85(1980).
15. Kelly, R.: *Material Sci. Eng.*, **A115**, 11(1989).
16. NIST: "X-ray Photoelectron Spectroscopy Database", 1989.
17. Sigmund, P.: *Phys. Rev.*, **184**, 383(1969).
18. Tominaga, K., Ueshiba, N., Shintani, Y. and Tada, O.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, 519(1981).
19. Tominaga, K., Iwamura, S., Shintani, Y. and Tada, O.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**, 688(1982).
20. Tominaga, K., Sueyoshi, Y., Munfei, C. and Shintani, Y.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 4131(1993).
21. Gaarenstroom, S. W. and Winograd, W.: *J. Chem. Phys.*, **67**, 3500(1977).
22. Wagner, C. D., Gale, L. H. and Raymond, R. H.: *Anal. Chem.*, **51**, 446(1979).
23. Dake, L. S., Baer, D. R. and Zachara, J. M.: *Surf. Interface Anal.*, **14**, 71(1989).
24. Deroubaix, G. and Marcus, P.: *Surf. Interface Anal.*, **18**, 39(1992).