



저작자표시-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2010년 2월
석사학위 논문

RF-스퍼터링을 이용한 ZrO_2 박막의
산소 농도에 따른 특성

조선대학교 대학원

물리학과

백경철

RF-스퍼터링을 이용한 ZrO_2 박막의
산소 농도에 따른 특성

Properties in proportion to oxygen concentration of
 ZrO_2 thin films by using RF-sputtering

2010년 2월 25일

조선대학교 대학원

물리학과

백경철

RF-스퍼터링을 이용한 ZrO_2 박막의
산소 농도에 따른 특성

지도교수 이 봉 주

이 논문을 물리학 석사학위 논문으로 제출함

2009년 10월

조선대학교 대학원

물리학과

백 경 철

백경철의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 _____ (인)

위 원 조선대학교 교수 _____ (인)

위 원 조선대학교 교수 _____ (인)

2009년 11월

조선대학교 대학원

목 차

Abstract

제 1장 서 론	1
제 2장 이 론	3
제 1절 기상 증착법의 PYD와 CVD법	3
제 2절 X-선 회절 및 결정 구조	5
제 3절 회절무늬의 해석	8
제 3장 실험 및 측정	10
제 1절 실험 장치 제작 및 박막 증착	10
제 2절 측정 장치 및 측정	13
1. X-선 회절 장치에 의한 결정구조 측정	13
2. Spectroscopic ellipsometry에 의한 박막 두께 측정	13
3. Scanning electron microscopy에 의한 표면 측정 . .	14
4. Atomic force microscopy에 의한 거칠기 측정 . . .	14
5. Photoluminescence 광 발광 특성 측정	15
6. Ellipsometry를 이용한 유전율, 굴절률 측정	15

제 4장 실험 결과 및 고찰	16
제 1절 산소 유량비 변화에 따른 ZrO_2 박막의 광 발광 특성	28
제 3절 산소 유량비 변화에 따른 ZrO_2 박막의 물질 특성 .	30
제 5장 결론	33
References	35

Content of the table

Table 1.	The experimental conditions and process parameters. ·	11
Table 2.	A qualitative analysis of SEM-EDS · · · · ·	26

Content of the figure

Fig. 1.	The X-ray diffraction of crystallization.	5
Fig. 2.	The experimental scheme.	12
Fig. 3.	XRD spectra of ZrO_2 films deposited with the O_2 flow rate. (a) 2.5 % (b) 5.0% (c) 7.5% (d) 10.0%	17
Fig. 4.	Cross-sectional SEM image of ZrO_2 thin films deposited with the O_2 flow rate. (a) 2.5 % (b) 5.0 % (c) 7.5 % (d) 10.0 %	18
Fig. 5.	Plating speed of ZrO_2 thin films deposited with the O_2 flow rate.	20
Fig. 6.	Top surface SEM images of ZrO_2 thin films deposited with the O_2 flow rate. (a) 2.5 % (b) 5.0 % (c) 7.5 % (d) 10.0 % (a) 25 °C	21
Fig. 7.	Top surface AFM images of ZrO_2 thin films deposited with the O_2 flow rate. (a) 2.5 % (b) 5.0 % (c) 7.5 % (d) 10.0 %	23
Fig. 8.	Roughness of ZrO_2 thin films deposited with the O_2 flow rate.	25
Fig. 10.	PL of ZrO_2 thin films with the O_2 flow rate.	29
Fig. 11.	Refractive of ZrO_2 thin films deposited with the O_2 flow rate.	31
Fig. 12.	Dielectric constant of ZrO_2 thin films with the O_2 flow rate.	32

ABSTRACT

Properties in proportion to oxygen
concentration of ZrO_2 thin films by using
RF-sputtering

Baek, kyeong-cheol

Adviser: Prof. Lee, Bong-Ju, Ph. D.

Department of Physics,

Graduate School of Chosun University

ZrO_2 is investigated in this work to replace SiO_2 as the gate dielectric material in metal-oxide-semiconductor devices for its high dielectric constant, good thermal stability on silicon, and large band gap. ZrO_2 films were deposited on p-Si(100) wafer by Rf-sputtering process using a zirconium precursor, oxygen and argon gas flow.

The process parameters investigated were the target power, the sputtering oxygen gas flow rate and the substrate temperature. The films particle size of top surface, thickness of cross-sectional are increased as a function of the target power, the substrate

temperature were increased. The thickness of cross-sectional is decreased, the roughness of top surface is decreased as a function of the oxygen gas flow rate was increased.

The structure and film optical properties were investigated by X-ray diffraction(XRD), the particle size and thickness were investigated by scanning electron microscopy(SEM) and the roughness was investigated by atomic force microscopy(AFM).

제 1 장 서 론

플라즈마는 박막의 제작과 가공에 필요한 가장 중요한 기술 중의 하나로서 특히 나노기술에 대한 관심이 급증함에 따라 그 응용범위가 nano-scale의 박막의 증착이나 식각 같은 플라즈마는 더욱 중요한 첨단 기술로 기대를 받고 있다. 나노 소자 제작을 위한 박막 증착, 식각, 표면 개질에 있어서 플라즈마는 중요한 연구가 되어 가고 있다. 수십 nano미터 이하의 정밀도는 플라즈마의 도움이 없이는 불가능하다. 따라서 미래의 모든 전자소자들은 플라즈마 공정에 의존할 것이라고 해도 과언이 아니다. 반도체 공정에서 유전물질로 이용하고 있는 SiO_2 [1]는 유전상수(k)가 작기 때문에 메모리 용량이 기가바이트(giga byte)급인 소자에서 그 두께가 5 nm 이하로 얇아지게 전자 터널링(electron tunneling) 현상에 기이한 누설전류(leakage)[2~5]에 의해 적용상 한계에 도달하였다. 따라서 누설전류의 감소를 기대할 수 있고 게이트 유전체의 신뢰성을 높일 수 있는 Al_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , ZrO_2 , HfO 등과 같은 금속산화물 박막이 이러한 용도에 적합한 대상이다.[6] 이들은 유전상수가 SiO_2 보다 크기 때문에 보다 두꺼운 상태에서 적정 유전 특성을 가질 수 있다. 그렇지만 Si 기판과 전극(electron)과의 열적 안정성이 확보되어야 할 뿐만 아니라, 적정 에너지 밴드 갭 및 결함이 없는 미세구조를 가지고 있어야 누설 전류의 특성을 방지 할 수 있다. 또한 공정상의 적합성, 오염 등의 많은 문제가 해결되어야 SiO_2 를 대체 할 수 있으므로 증착 공정의 개발에서부터 물질의 평가에 이르기까지 많은 연구가 이루어지고 있다. 이 중 ZrO_2 는 높은 온도에서도 실리콘의 열적 안정성이 우수하며[7~8] 비교적 높은 유전상수와 넓은 에너지 밴드 갭(energy band gap)을 가지고 있어서 실리콘 기판에 증착 되었을 때 높은 에너지 장벽을 가지고 있다. 이로 인하여 장래성이 큰 금속-산화물 박막을 형성할 수 있다. 또한 ZrO_2 는 높은 용융점, 굴절률, 경도 값을 가지고 있으며 낮은 열용량과 우수한 내식성을 갖고 있어 과학기술 분야에서 많은 주목을 받고 있다.[9] 광학코팅제[10]를 비롯하여 대면적의 집적회로에서 유전체층,[11]높은 큐리온도에서 산화

물 초전도체의 버퍼층, [12] 평판 디스플레이에서 활성층의 용도로 각광받고 있다. [13] 또한 티타늄보다 강도가 2~3배 강하고 탄성 및 내식성이 뛰어나 향후 플라스틱을 대체할 것으로 기대되는 첨단 소재이기도 한다. ZrO_2 박막을 제조하는 방법으로는 화학 증착법(CVD)[14~15]과 물리 증착법(PVD)[16~17]의 sputtering법 [18~20], ion beam법 [21~23] 등이 있다. 이 중에서 sputtering법은 공정이 단순하고 낮은 기판온도에서 증착되기 때문에 열응력을 최소화 할 수 있으나, 박막의 조성제어가 어렵고 sputtering damage에 의한 기판표면과 박막내부에 결함이 생길 수 있다. 반응성 sputtering법으로 제조된 ZrO_2 박막은 낮은 기판온도에서 증착속도가 비교적 커서 화학 증착 법(CVD)으로 제조된 ZrO_2 박막에 비하여 안정한 결정상 제어에 유리한 것으로 알려져 있다.

본 연구의 목적은 차세대 게이트, 측정용 유전재료 및 장래성 있는 금속-산화물인 첨단신소재 ZrO_2 박막에 대한 기초연구로서 반응성 RF-sputtering법을 통한 증착을 형성하였으며 증착된 ZrO_2 박막을 X-ray diffraction(XRD)으로 물질의 결정구조를 연구하였다. scanning electron microscopy(SEM)을 통한 표면의 형태 변화를 관찰하였다. 그리고 산소 유량 비에 따른 ZrO_2 광 발광 특성을 알아보기 위하여 상온에서 PL측정을 하였다. 또한 Ellipsometry를 통하여 유전율과 굴절률을 알아보았다.

제 2 장 이 론

제 1절 기상 증착법의 PVD와 CVD법

기상 증착법 (vapor deposition)은 크게 물리적 증착법(physical vapor deposition-PVD)과 화학적 증착법(chemical vapor deposition-CVD)법으로 크게 나눌 수 있다. PVD법과 CVD법의 차이는 증착시키려는 물질이 기판에서 기체상태에서 고체상태로 변할 때 거치는 공정에 차이점을 두고 있다. 공정에서 CVD법은 PVD법에 비해 수십~수백 torr 내지는 고압의 환경에서도 충분히 가능하다는 장점을 가지고 있는 반면에 일반적으로 훨씬 고온의 환경을 요구한다는 단점을 가지고 있다.

PVD에 해당하는 증착법에는 스퍼터링법(sputtering), [24~26] 전자빔 증착법(E-beam evaporation), [27~30] 열 증착법(thermal evaporation), [31] 레이저 분자빔 증착법(L-MBE, laser molecular beam epitaxy)[32] 및 펄스레이저 증착법(PLD, pulsed laser deposition)[33] 등이 있다. 이 방법들이 공통적으로 PVD에 묶일 수 있는 이유는 증착시키려는 물질이 기판에 증착될 때 기체상태가 고체 상태로 바뀌는 과정이 물리적인 변화이기 때문이다. 즉 많이 쓰이는 산화물 반도체를 증착시킬 때 PVD법은 그 화합물들을 우선 소결하거나 녹여서 고체 상태의 타겟(target)으로 제조해서 열이나 전자빔 또는 기체가스를 주입시켜서 기판에 증착시키는 것이고 조금 더 복잡한 방법으로는 각각의 원료 물질을 셀(cell-effusioncell)에 넣은 다음에 셀의 문을 열고 닫는 것으로 원료물질을 열, 레이저, 전자빔 등을 통해 기체 상태로 날려서 보내고 날아간 원료 물질이 기판에 닿았을 때 고체 상태로 변화시키는 방법이 있다. 이때 일단 기판에 증착된 물질의 화학적 조성은 기판에 증착한 기체 상태의 물질의 조성과 같다. PVD는 증착시키려는 물질을 기체 상태로 만들어서 날려 보내는 것이므로 진공을 요구한다. 즉 중간에 다른 기체 분자들과 부딪혀서 기판에 닿지 못하거나 중간에 열을 잃어버려서 고체로 변해버리는 문제를 막기 위해 진공 환경에서 실험해야 한다는 것이다.

CVD에 해당하는 증착법에는 MOCVD(metal-organic chemical vapor deposition)와 HVPE(hydride vapor phase epitaxy)등이 있다. CVD는 PVD처럼 원료물질을 일단 기체상태로 운반하지만, 이 원료물질들이 기판의 표면에서 화학반응을 일으키게 된다.

대표적인 CVD증착물질인 GaN의 경우에는 MOCVD법을 이용할 때 TMGa라는 Ga에 methyl 기를 붙인 물질을 수송기체에 실어 보내고 한 쪽에서는 암모니아(NH₃)를 불어넣어서 기판의 표면에서 TMGa의 Ga과 NH₃의 N이 반응하여 GaN을 만들어낸다. 그리고 이런 화학반응을 일으키려면 대개 1000 °C를 상회하는 고온을 요구한다. CVD법으로 증착할 때 물질에 따라 다소 저온도 가능하지만 이 저온이란 것도 CVD에서는 약 500 °C 정도를 의미 한다. 반면에 PCD에서는 가열이 없이도 증착이 가능하다.

PVD와 CVD 모두 반도체 공정이나 기타 산업에 많이 이용되는데 대개 PVD는 고품질의 박막이나 나노구조를 만들 때 쓰이며 현재는 PDP에서 금속 전극 및 유전체 증착과 도금 분야에 많이 쓰인다.

제 2절 X-선 회절 및 결정 구조

X-선이란 독일의 물리학자인 Röntgen에 의해서 1895년에 발견되었으며 그 당시 그 성질을 몰랐기 때문에 X-선이라고 이름을 지었다. 보통의 빛과는 달리 X-선은 눈에 보이지 않았지만 빛과 똑같이 직진하여 사진필름을 감광 시켰다. 한편 빛보다 투과력이 강하며 인체, 나무, 비교적 두꺼운 금속판, 기타의 불투명체를 쉽게 통과하였다.

X-선의 경우 즉시 의사들이 이용하기 시작하였으나 독일의 Laue에 의한 X-선 회절실험이 성공한 이후부터는 원자구조 수준의 Å 정도의 물질 내부구조를 밝히는 데 이용 할 수 있는 XRD(X-ray diffraction)현상이 확립되었다. 이는 X-선의 파동성과 입자성을 동시에 입증한 계기가 되기도 하였다. 한편 X-선 회절 실험의 결과는 Fig. 1과 같이 W. L. Bragg에 의해 다른 각도에서 해석되었고 Laue가 사용했던 수식보다 더욱 간단한 $n\lambda = 2d \sin\theta$ 가 처음으로 유도되었다. 이를 Bragg의 법칙이라고 한다. 이것은 회절이 일어나려면 반드시 만족해야할 본질적인 조건을 나타낸다. n 은 반사의 차수라고 하며 $\sin\theta$ 의 값이 1을 넘지 않는 범위에서 정수를 취할 수 있다. 그리고 n 은 인접 원자 면에서 산란된 X-선 사이의 경로 차에서의 파수와 같다. 따라서 λ 와 d 값이 일정하게 정해진 값일 때 회절이 일어날 수 있는 몇 개의 입사각 $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ 등이 있다.

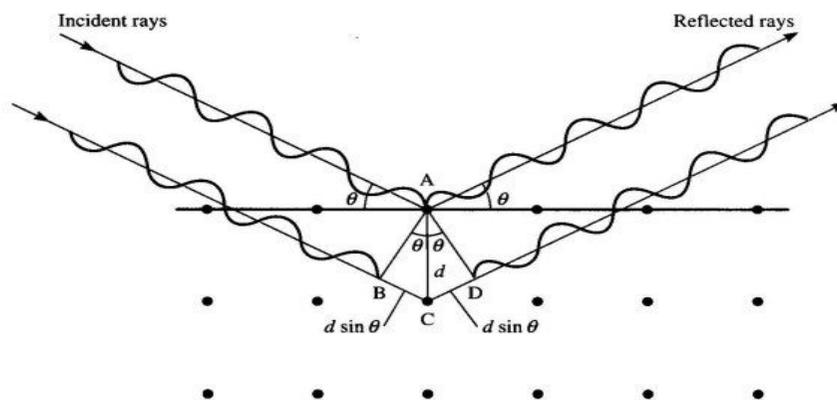


Fig. 1. The X-ray diffraction of crystallization.

따라서 모든 면의 모든 원자에 의해서 산란된 X-선은 모두 완전히 그 위상이 일치하여 서로 보강 간섭하여 그림 1에 나타난 방향으로 회절 빔을 형성한다. 공간에서의 다른 모든 방향에서는 산란 빔의 위상은 일치하지 못하고 서로 소멸 간섭한다. 회절 선은 그 방향으로 산란된 X-선을 합한 것보다 오히려 강하다. 그것은 단지 서로 강화하고 있는 원인 때문이다. 그러나 회절 빔에 비하면 대단히 약하다. 왜냐하면 결정의 원자는 입사되어 오는 빔의 에너지 중에서 극히 일부만 산란되기 때문이다.

X-선은 고속의 전자가 무거운 원소의 원자에 충돌할 때 발생한다. 가열된 음극 필라멘트로부터 나온 열전자는 양극표적을 향해서 가속되고, 이때 전자의 종속도는 전자가 얻은 운동에너지가 전기장에 의해서 전자에 한 일 eV 와 같다고 놓음으로써 계산할 수 있다.

$$E_k = eV = \frac{1}{2}m_e v^2 \quad (1)$$

$$v = \sqrt{\frac{2eV}{m_e}} \quad (2)$$

여기서 e 는 전자의 전하, m_e 는 전자질량, v 는 전자속도 그리고 V 는 양극간 전압이다. 이 전자의 운동에너지는 충돌 시 대부분 열로 전환되어지며 단지 1% 미만의 에너지만이 X-선을 발생시키는데 이용된다. 양극의 역할을 하는 표적으로는 보통 Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W 등이 사용되며 표적에 도달한 고속의 전자는 원자핵의 쿨롱장에 의해서 강하게 굴절되어 저지당한다. 이 때 전자의 운동에너지 중 일부가 전자기파의 형으로 방사하는데 이것이 X-선이다. 이 X-선은 보통 연속적인 파장을 가지고 있기 때문에 연속 X-선 혹은 제동 X-선이라 한다. 한편 운동에너지의 일부는 표적원자의 궤도전자를 쫓아내든지 아니면 높은 준위로 들뜨게 함으로써 에너지를 잃는다. 이때도 높은 궤도로부터 낮은 궤도로 전자가 떨어지면서 X-선이 방사되는데, 이 X-선은 궤도간의 에너지 차에 의해 주어지는 특정한 파장으로 특성 X-선이라 부른다. 만일 하나의 전자가 쿨롱력에 의해서 완전히 저지되어 그의 운동에너지 E 가 하나의 광자로 변한다면 그 X-선은 최대의 에너지를 가지게 되고

이를 Duane-Hunt 법칙으로 표현하면,

$$E = eV = h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}}$$

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV_{\max}}$$

$$\lambda_{\min} = \frac{1.24}{V_{\max}} nm \quad (3)$$

이 된다. 보통 연속 X-선과 특성 X-선은 전자 궤도간의 에너지 차에 관계되는 것으로, 그 파장은 표적으로 사용된 원소에 관계하며 X-선관에 걸어진 전압과는 무관하다.

X-선 회절분석의 특징은 첫째, 시료에 대한 제한이 적은 점이다. 시료를 파괴하지 않고 측정 가능하고 측정시간은 수 십분 정도이고 시료는 금속, 합금, 무기화합물, 암석광물, 유기화합물, 생체재료 등 무엇이든지 가능할 뿐만 아니라 결정질 및 비정질재료 및 본 실험에 사용된 박막이든지 판상, 액체, 리본, 분말시료에 대해서도 측정 가능하다. 물질의 결정구조와 화합형태가 다르면 회절모양의 형태가 변화하므로 표준물질의 데이터 파일(JCPDS card)과 대조해서 물질을 구별할 수 있다. 둘째, 격자상수를 정밀하게 구할 수 있다. 결정의 면 간격 $d(\text{\AA})$ 를 정확히 측정하는 일이 가능하고 구조를 미리 알고 있으면 격자상수를 정밀하게 구할 수 있다. 셋째, 미소결정의 크기를 구할 수 있다. 회절선의 폭을 측정해서 평균 입자 크기가 50~200 \AA 인 미소 결정의 크기를 구할 수 있다. 기타 특징으로는 결정성의 좋고 나쁨을 조사할 수 있으며 결정의 배향성을 조사할 수 있다. 또한 결정내부의 변형을 측정할 수 있고 혼합물과 화합물을 쉽게 구별할 수 있다는 장점을 지닌다.

제 3절 회절무늬의 해석

ZrO₂ 박막을 측정해 얻은 회절 모양을 이미 알고 있는 물질의 모양과 일치할 때까지 비교하는 방법은 표준 필름들이 필요하고 다른 한 가지 방법으로는 미지 물질의 회절 모양으로부터 얻은 d값들을 X-선 자료 파일에 있는 평면 카드, JCPDS card 위에 수록된 표준 값들과 비교하는 방법이 있다. 단일 성분을 포함한 박막을 확인하기 위해 이 파일을 사용할 때에는 우선 미지 박막의 세기가 가장 큰 선에 대한 d값을 색인표에서 찾아 처음의 d값을 포함하여 그 이상의 값들이 존재하므로 다음으로 세기가 센 d값들을 기록된 값들과 일치하는지 비교한다. 끝으로 가지고 있는 여러 가지 카드들과 비교한다. 카드와 필름상의 모든 선들이 일치해야만 정확한 확인이 된다. 관찰한 면간의 간격으로부터 단위격자를 유도하고 그것을 카드에 수록된 것과 비교하는 방법을 사용하여 자료를 분석한다.

회절곡선의 폭 B는 결정의 두께 t가 얇아질수록 넓어지기 때문에 이 두 각에 경로차를 나타내는 방정식을 Bragg식과 비슷하게 쓸 수 있다. 그러나 이것은 서로 인접한 면간거리에 대한 것이 아니라, 결정의 전체 두께에 대한 것이다. 본 실험에 사용된 결정의 크기 측정원리는 다음과 같이 전개된다. (m+1), (m-1)개의 면에 대하여,

$$\begin{aligned} 2t \sin\theta_1 &= (m+1)\lambda \\ 2t \sin\theta_2 &= (m-1)\lambda \end{aligned} \tag{4}$$

$$\begin{aligned} 2(\sin\theta_1 - \sin\theta_2) &= \lambda \\ 2 \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) &= \lambda \end{aligned} \tag{5}$$

그러나 θ_1 과 θ_2 는 둘 다 B에 대단히 가까운 값이므로

$$\theta_1 + \theta_2 \simeq 2\theta_B \text{ (근사적)}$$

따라서

$$2 \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \simeq \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)$$

$$2t \cos \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) \cos \theta_B = \lambda$$

$$t = \frac{\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (6)$$

으로 전개되어진다. Scherrer의 식

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (7)$$

을 이용한다. 이 식은 회절 곡선의 폭을 측정하여 대단히 미세한 결정립의 크기를 평가하는데 이용된다.

제 3 장 실험 및 측정

제 1 절 실험 장치 제작 및 박막 증착

ZrO₂ 박막의 증착 공정 전처리(pre-processing)로써 스퍼터링 챔버(sputtering chamber) 내에 기관가열용 히터, 기관홀더, 셔터, Zr 타겟을 설치한다. 타겟 내부에는 보자력이 대단히 큰 원반형 영구자석을 내장하여 플라즈마 상태에서 반응 기체를 한 군데로 집중시켜 진공 중 높은 플라즈마 밀도를 얻을 수 있게 하였다. 또한 ZrO₂ 박막증착에 사용된 기관은 p-타입 실리콘 웨이퍼이다. 최초 실리콘 웨이퍼를 15×15 mm 크기로 자른 후, 표면에 존재하는 유기 및 무기물질을 제거하기 위하여 에탄올을 사용하여 초음파 세척기에 각각 15 분 동안 세척하고, 탈 이온수로 세척한 후 N₂ 가스로 세정을 하였다.

ZrO₂ 박막 증착 과정에서는 하향 증착식 RF-sputtering을 사용하였다. 기관가열용 히터를 통하여 온도를 조절하는데 초기에 설정된 온도는 증착과정이 종료 될 때 까지 유지하도록 하였다. 펌프를 사용하여 chamber 내부 압력을 3×10⁻⁶ torr까지 진공도를 낮춘 후 Ar과 O₂ 가스량은 유량 조절기(G mate 2000 A MFC controller, lokas co. ltd)를 조절하여 챔버 내에 주입을 시켰으며 가스 주입후의 압력은 500 mtorr를 유지하였다. 마지막으로 플라즈마 형성의 중요한 조건인 파워는 RF-plasma 조절기(XSP-06MF RF-plasma generator, youngsin. eng)를 조절해 플라즈마를 형성시켰다. 플라즈마가 안정된 상태가 되면 기관홀더에 장착되어있는 셔터를 닫은 채 타겟 표면의 불순물을 제거하기 위하여 약 20 분 동안 pre-sputtering을 하였으며 20 분 동안 pre-sputtering된 Zr 타겟은 셔터를 제거한 후 알맞은 실험 조건에서 Si 기관위에 증착을 시킨다.

Fig. 2는 본 실험에서 사용한 장비의 계략도이다.

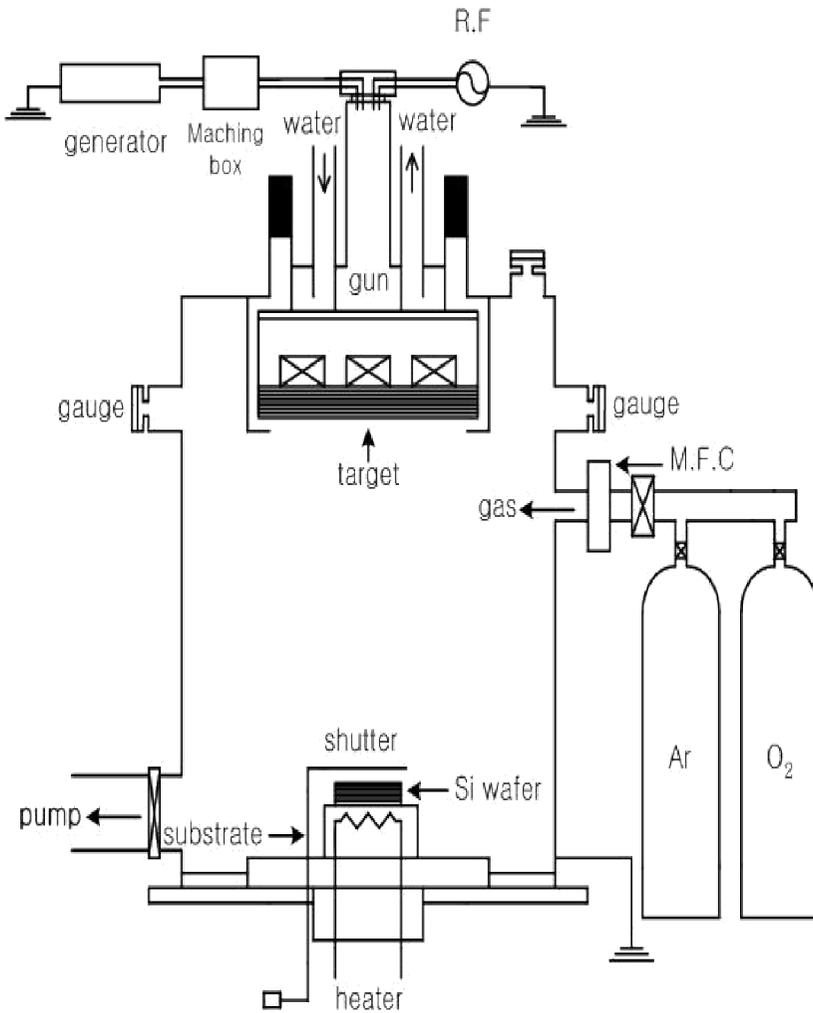


Fig. 2. The experimental scheme.

제 2 절 측정 장치 및 측정

2-1. X-선 회절 장치에 의한 결정구조 측정

성장된 ZrO_2 박막의 결정구조와 격자상수를 구하기 위하여 사용한 측정 장치로는 PANalytical(Philips, Netherland)사의 X'pert PRO MPD의 X-ray diffraction을 사용하여 진공 상태에서 X-선 회절무늬를 얻었다. 이 때 $CuK\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)선으로 측정각 2θ 를 $10^\circ \sim 60^\circ$ 로 변화시키면서 X-선 회절무늬의 세기를 기록하였다. 이 때 가속 전압과 전류는 각각 40 kV와 30 mA 이며 주사속도(scanning speed)는 $2^\circ / \text{min}$ 그리고 count rate speed 는 1000 cps였다.

X-선이 결정의 Bragg 평면에 입사하여 산란된 X-선이 보강간섭을 일으킬 조건은 X-선 경로 차는 Bragg 조건

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

를 만족해야 한다. 여기에서 d 는 두 격자면간의 거리, λ 는 사용된 X-선의 파장, θ 는 X-선의 입사각, n 은 정수이다.

2-2. Spectroscopic ellipsometry에 의한 박막 두께 측정

각 조건 별로 성장된 박막의 두께를 측정하기 위하여 spectroscopic ellipsometry (J.A. Woollom Co., M-2000 V)를 이용하였다. 측정에 있어서 박막의 두께는 일정 미소 부분밖에 되지 않아서 각각의 총 9 개의 부분을 측정하여 평균값에 의하여 박막의 두께를 결정하고 또한 이는 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy-SEM, S-4800, Japan) 사진을 통하여 오차의 범위를 최소화 시켰다.

2-3. Scanning electron microscopy에 의한 표면 측정

형성된 ZrO_2 박막의 image를 확인하기 위하여 조선대학교 공동기기실험실에 의뢰를 하여 각각의 조건에서 image를 형상화 하였다. 각각의 파워별, 온도별로 처리한 시료를 carbon epoxy로 sample holder에 부착한 후 pt coating하여 시료표면에 가속전압의 전자선을 시료위에 주사시키고 시료와의 상호작용에 의해 시료면에서 방출되는 2차 전자를 검출기로 검출한다. 검출기로 검출된 전자를 증폭하여 상의 형성을 함으로써 고체 시료의 미세구조, 형상 및 단면을 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(Cold field scanning electron microscopy, S-4800, Japan)의 내부 chamber에 넣고 진공배기 한 후 박막의 image를 형상화 한다.

주사 전자 현미경의 electron은 cold cathode field emission type이며, accelerating voltage와 resolution voltage는 각각 0.5~30 kV, 15 kV이다.

2-4. Atomic force microscopy에 의한 거칠기 측정

본 실험에서 유량 비에 따른 박막 표면의 거칠기를 측정하기 위한 장비로는 전남대학교 기자재관리단의 XE-100이라는 AFM 장비를 사용하였으며, AFM 측정 모드는 contact mode이며, tip은 마이크로 캔틸레버 팁 (sharpened microlever A, Si_3N_4)를 사용하였다. 또한 image size는 500×500 nm이며, scan rate는 1Hz로 고정하여 측정하였다.

2-5. Photoluminescence에 의한 광학적 특성 측정

ZrO₂ 발광 특성을 알아보기 위하여 한국기초과학지원연구원의 325nm와 50mW에서 He-Cd laser를 여기 광원으로 사용하여 상온에서 PL 측정을 하였다. PL스펙트럼은 spectrometer (f = 0.5m, Acton Research Co., Spectrograph 500i, USA)와 강화다이오드 어레이검출기를 이용하여 PL을 측정하여 보았다.

2-6. Ellipsometry를 이용한 유전율, 굴절률 측정

산소 유량 비에 따른 ZrO₂ 박막의 유전율과 굴절률 측정을 위하여 한국생산기술연구원의 Ellipsometry를 이용하여 측정하여 보았다.

제 4 장 실험 결과 및 고찰

제 1 절 산소 유량 비 변화에 따른 ZrO_2 박막의 표면 특성

각 O_2 와 Ar의 유량 즉 O_2 의 유량 비에 따른 ZrO_2 박막의 X-선 회절 무늬를 그림 3에 표시하였다. 그림 3에서 확인한 결과 O_2/Ar 비가 2.5%에서 ZrO_2 의 박막은 (101)면과 더불어 (111), (021), (211), (112) 면에서 회절 peak가 나타났지만, 유량비가 2.5%에서 10.0%로 증가함에 따라 (101), (111), (112)면은 성장이 이루어지고 있지만, (021)면과 (211)면은 감소하고 있음을 확인 할 수가 있었다. 이는 산소유량이 증가함에 따라 (11)(021)(211)면에서 (101)면으로 성장방향이 바뀔 수 있다. 그림 4에서는 O_2 의 유량비가 2.5%에서 10.0%로 증가함에 따라서 ZrO_2 박막의 두께가 105 nm에서 53 nm로 점차적으로 감소함을 SEM을 통해 확인 할 수가 있었으며, 그림 7에서는 O_2 의 유량비가 2.5%에서 10.0%로 증가함에 따라서 박막 표면의 거칠기가 5.769 nm에서 2.782 nm로 점차적으로 감소함 역시 AFM을 통하여 확인 할 수가 있었다. 또한 이와 같은 결과는 그림 8에서 파워 400 W에서 증착 시간이 3시간 이며 타겟과 기판과의 거는 70 mm로 고정을 한 상태에서 온도는 300 °C인 경우 O_2 의 유량 비 증가에 따라 박막의 두께와 표면 거칠기는 감소하고 있음을 확인 할 수 있었다. 또한 그림 5에서 산소의 유입량이 증가됨에 따라 증착 속도가 감소됨을 볼 수 있는데 이는 박막의 밀집도(density)가 증가되어 증착속도가 더 감소되는 것으로 보여 진다.

또 Table.2에 SEM-EDS 정성분석을 나타내었다. 이것을 보면 박막 성장 시 산소 유입량이 증가됨에 따라서 챔버 내 환경이 달라져서 박막 형성이 Zr_yO_{2-x} 에서 $Zr_y \cdot O_{2-x-x'}$ 상태로 성장한 것으로 보이며 이 결과 유입되는 산소의 양에 비례하여 박막의 산소의 비율이 증가되지 않아 챔버 내로 유입되는 산소일부가 박막의 입자 크기에 영향을 미치고 있다고 보여 진다.

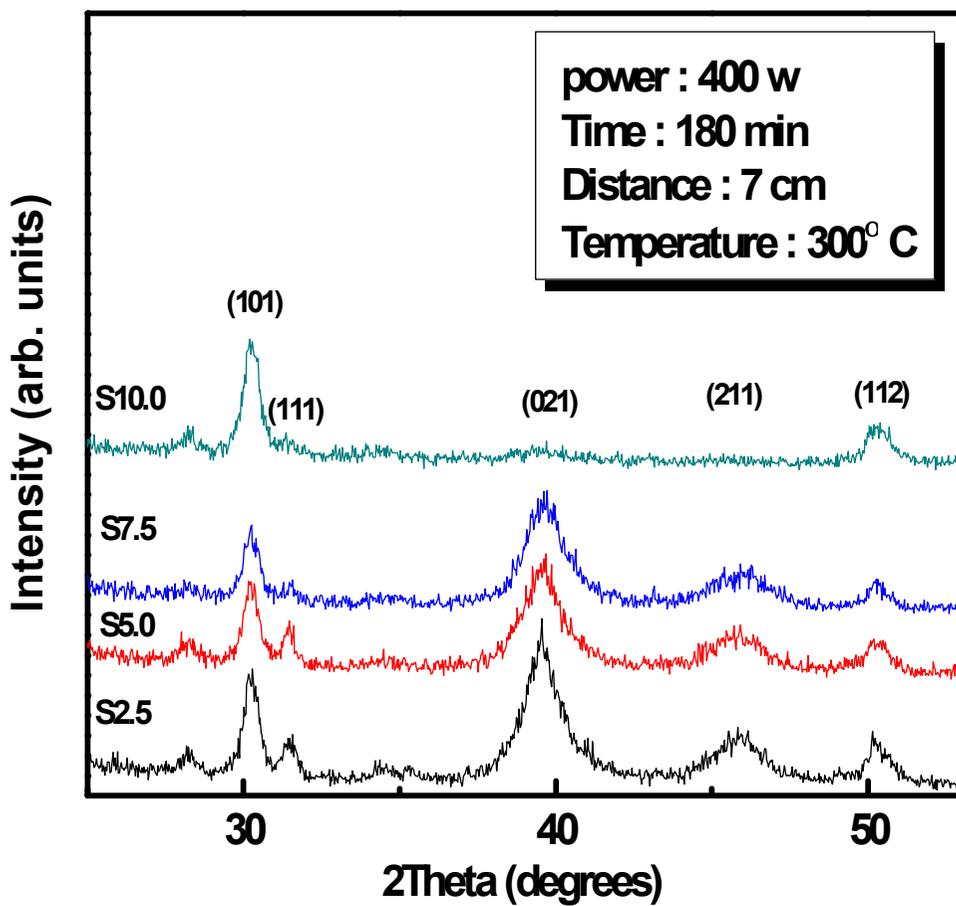
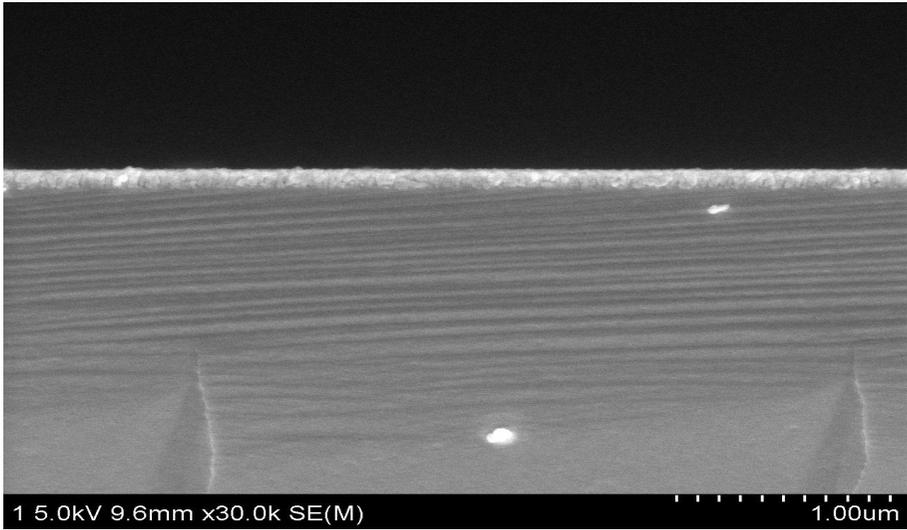


Fig. 3. XRD spectra of ZrO_2 thin films deposited with the O_2 flow rate.

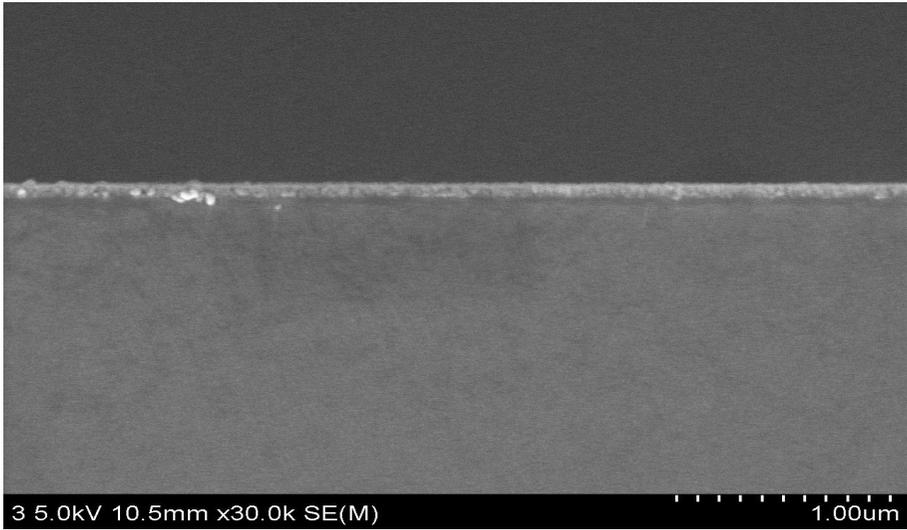
(a) 2.5% (b) 5.0% (c) 7.5% (d) 10.0%



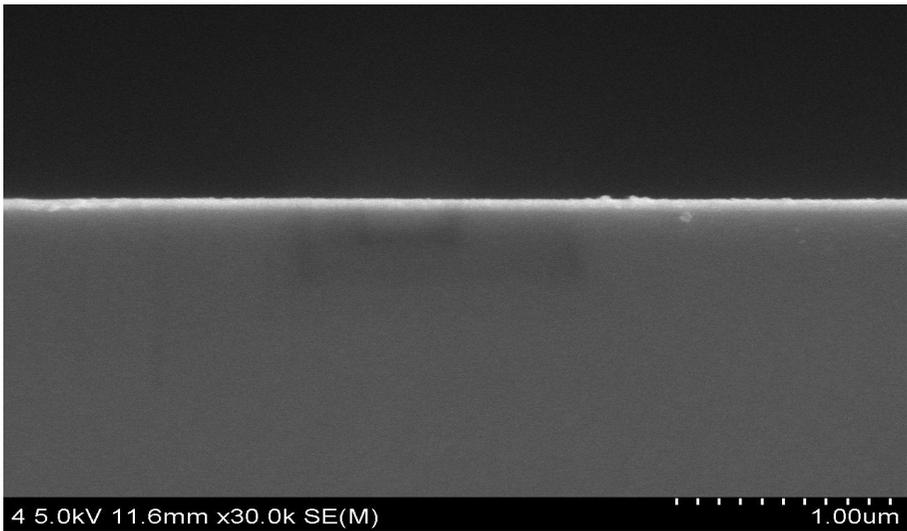
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4. Cross-sectional SEM image of ZrO_2 thin films deposited with the O_2 flow rate. (a) 2.5% (b) 5.0% (c) 7.5% (d) 10.0%

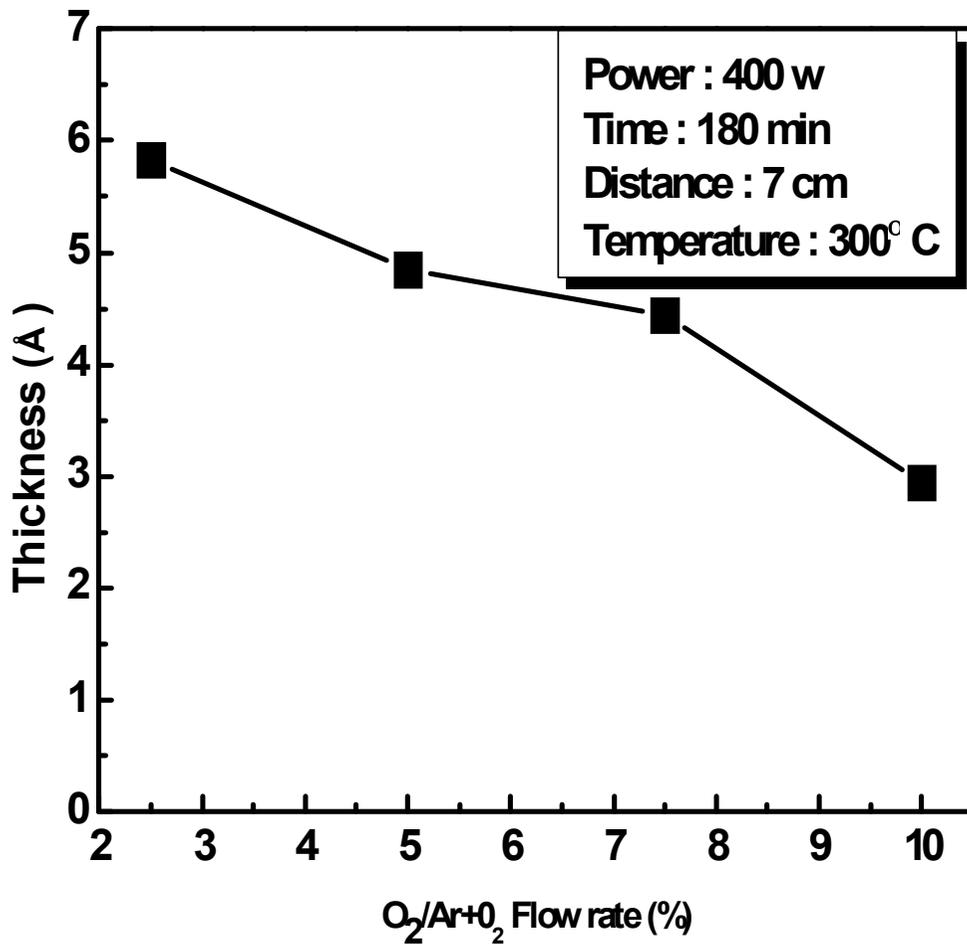
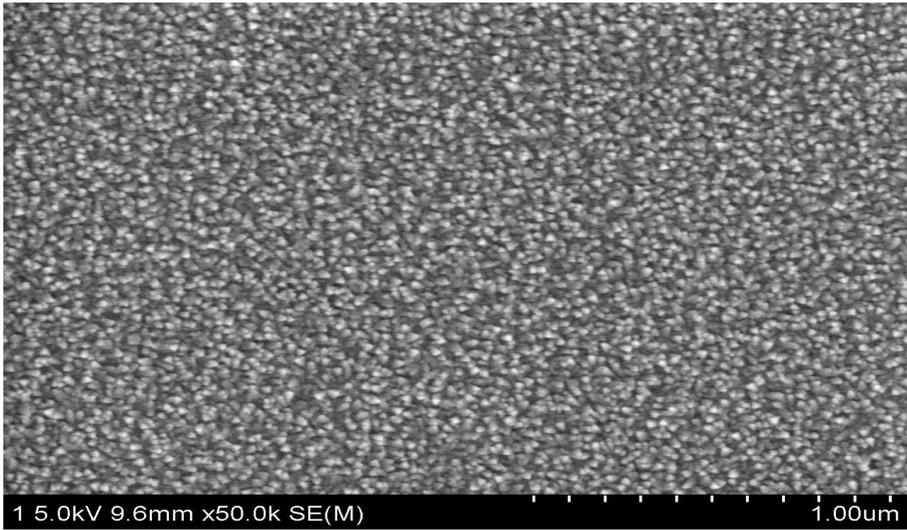
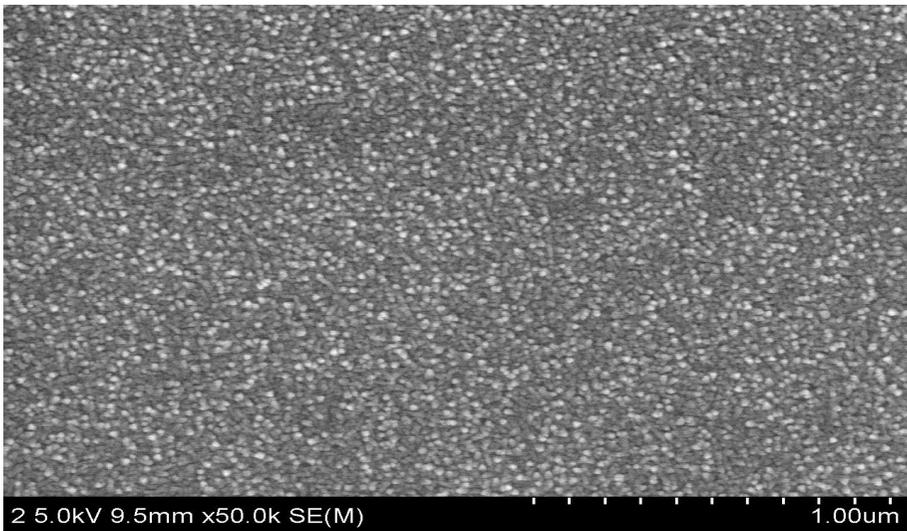


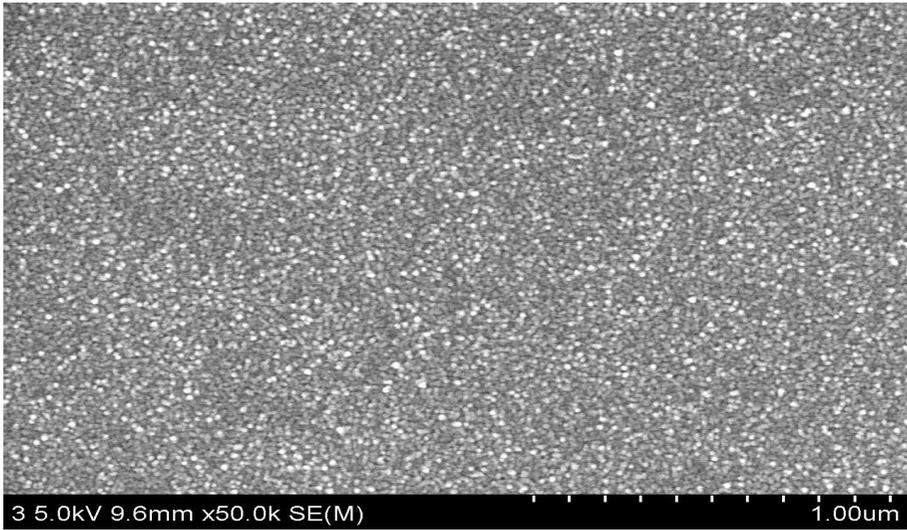
Fig. 5. Plating speed of ZrO₂ thin films deposited with the O₂ flow rate.



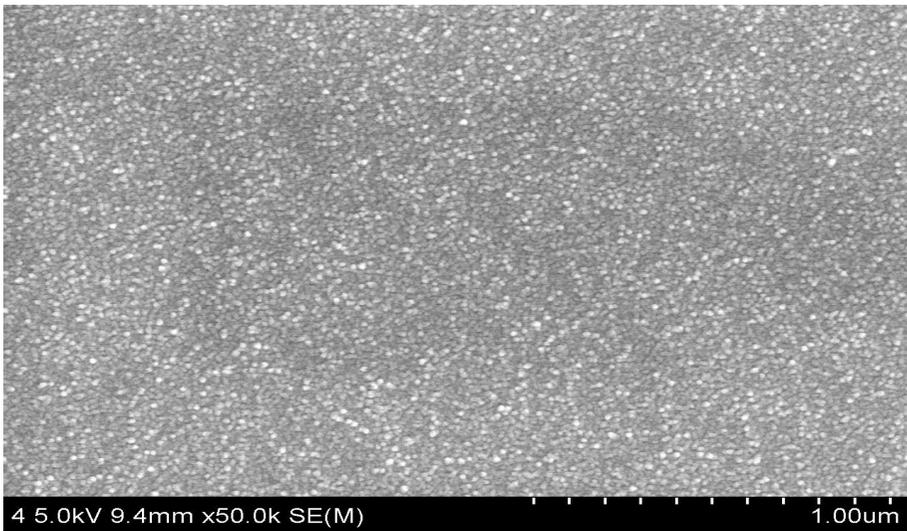
(a)



(b)

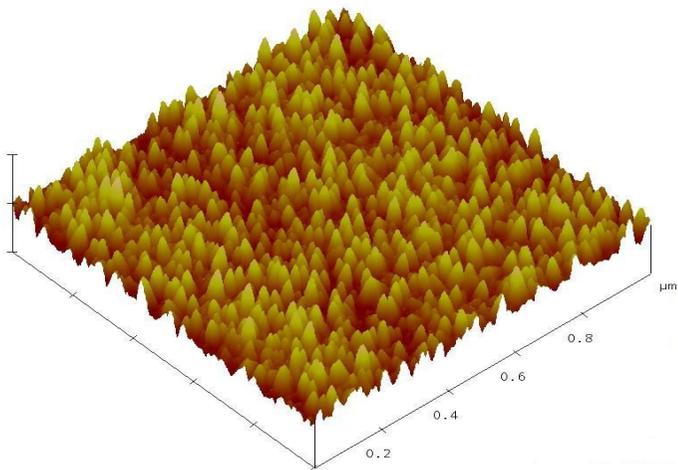


(c)

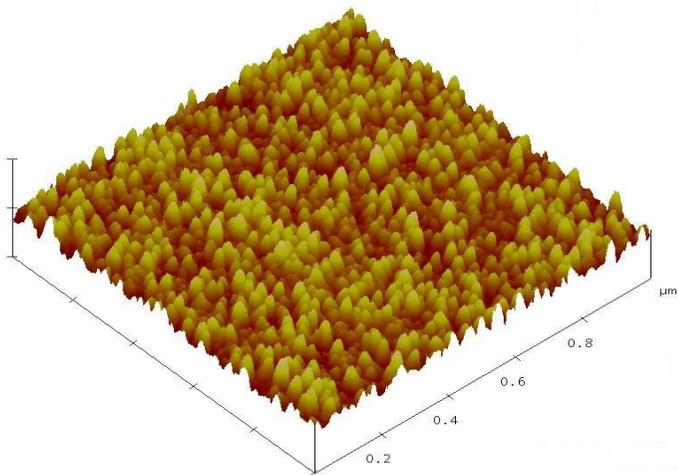


(d)

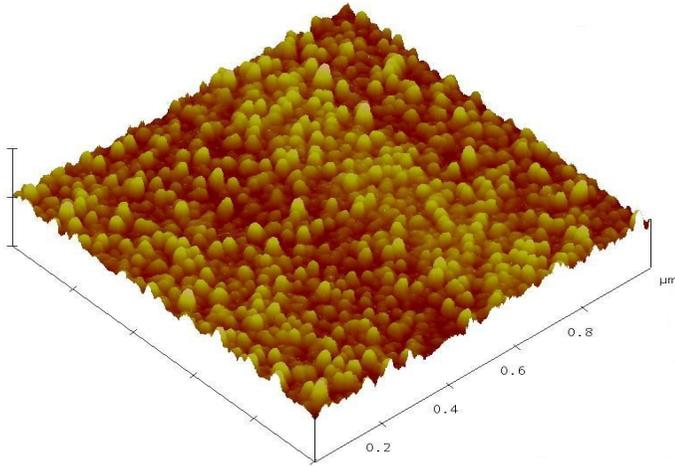
Fig. 6. Top surface SEM images of ZrO_2 thin films deposited with the flow rate. (a) 2.5% (b) 5.0% (c) 7.5% (d) 10.0%



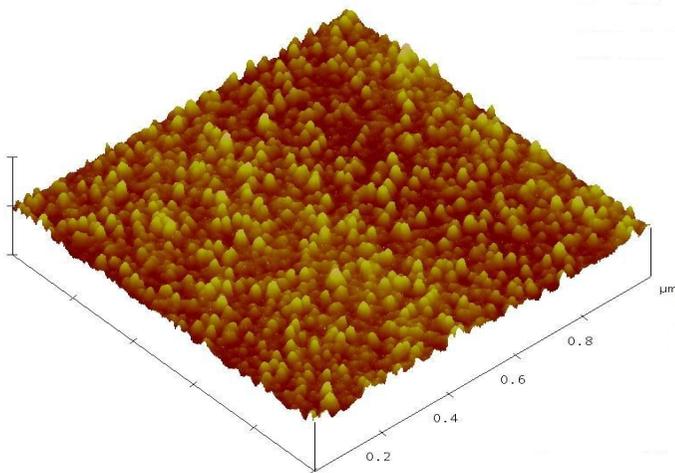
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 7. Top surface AFM images of ZrO_2 thin films deposited with the O_2 flow rate. (a) 2.5% (b) 5.0% (c) 7.5% (d) 10.0%

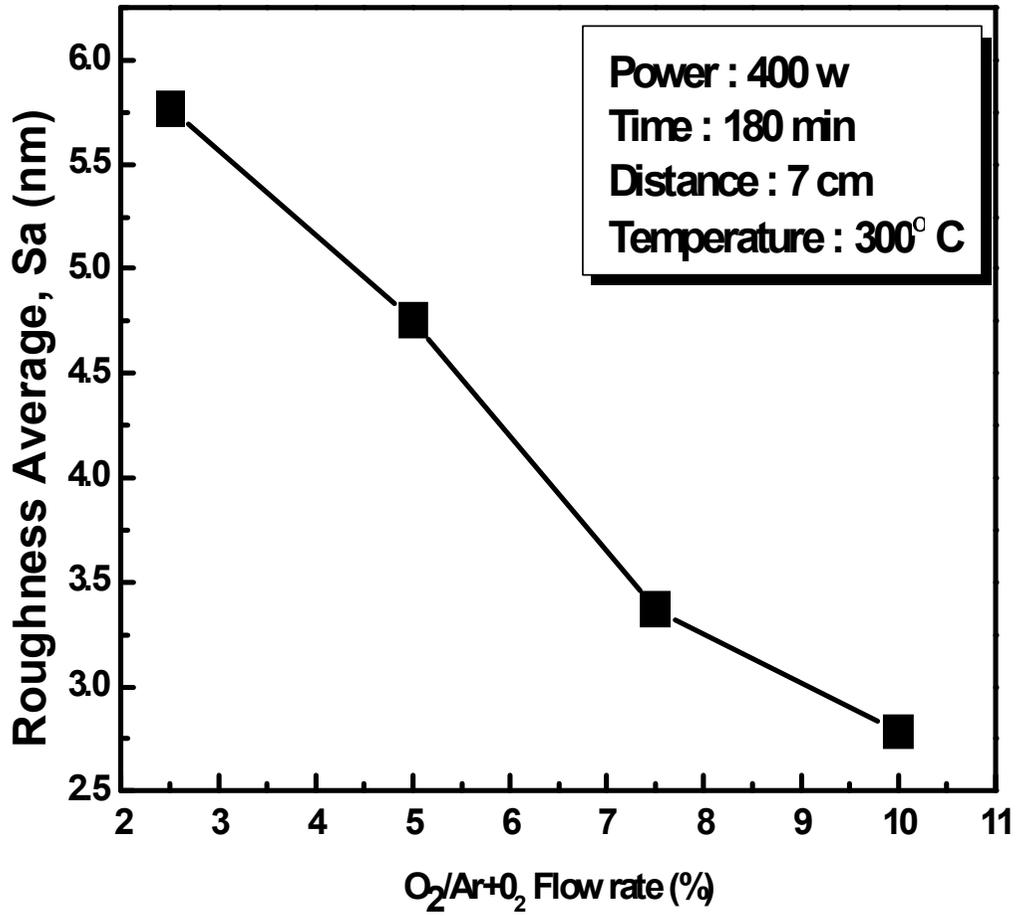


Fig. 8. Roughness of ZrO₂ thin flows deposited with the O₂ flow rate.

Table 2. A qualitative analysis of SEM-EDS

Name \ Condition	Gas Mass Flow O:Ar (sccm)	O : Zr Atomic%
S2.5	5:195	60.12:39.88
S5.0	10:190	63.25:36:75
S7.5	15:185	68.43:31.57
S10.0	20:180	70.61:29.39

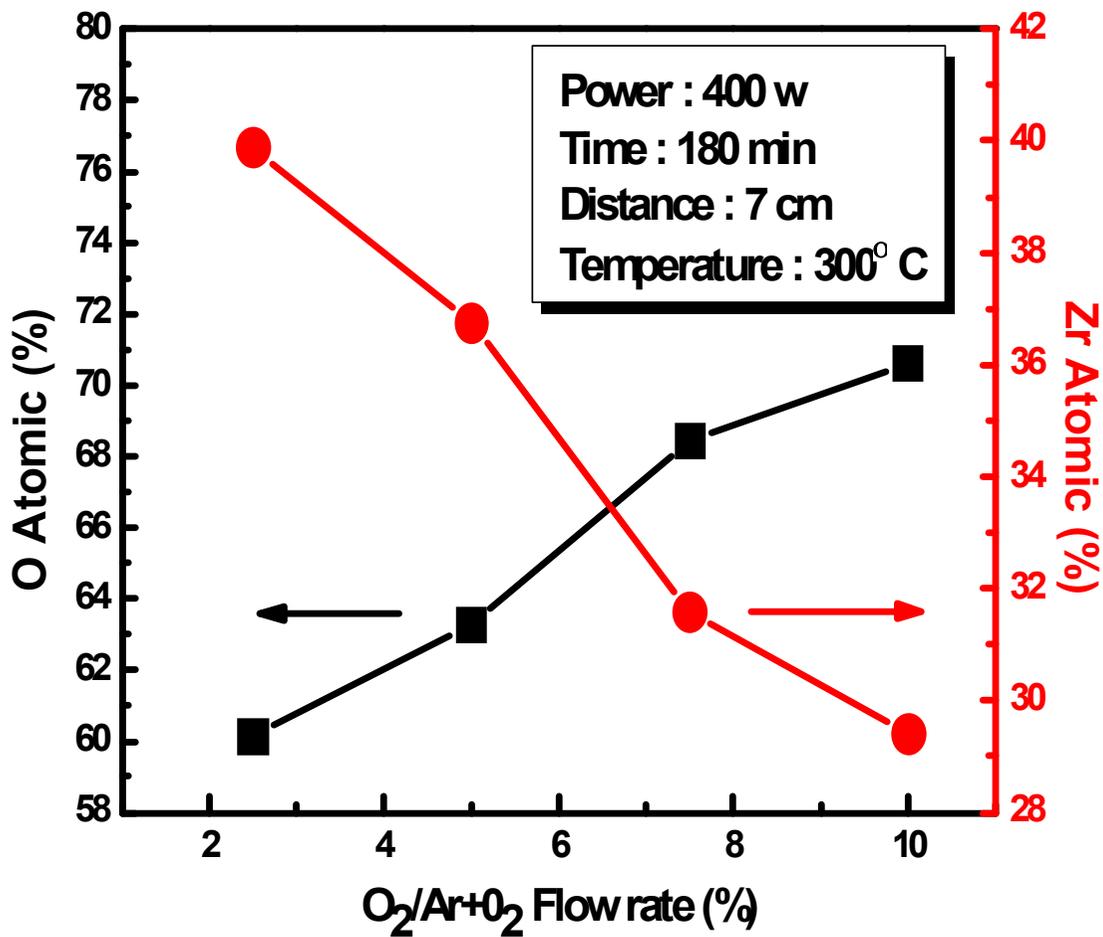


Fig. 9. Atomic of ZrO₂ thin flows deposited with the O₂ flow rate.

제 2절 산소 유량 비 변화에 따른 ZrO_2 박막의 광발광 특성

그림 10은 ZrO_2 박막의 광 발광 특성의 그래프이다. 산소의 유량비가 2.5%에서 7.5%까지 증가함에 따라 청색계열인 447.061 nm 피크가 강도가 증가하다가 10%에서 감소하였다. 이는 박막내의 산소결합이 나타나 산소 유량 비에 따라 일정하게 증가하는 경향이 나타나지 않았다. 이것은 그림 3 XRD를 보면 산소 유량이 증가하여 산소유량비가 10%일 때 (021)에서 (101) peak로 성장방향이 바뀌고 있는 것이 ZrO_2 박막의 광학적 특성에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 또한 2.5%에서 7.5%까지 증가하다가 오히려 산소유량 10%의 박막에서 감소하는 것으로 보아 박막 내 산소공공이 447.061 nm peak가 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 또한 에너지 이동이 2.5%일 때 446.408 nm, 5%시 448.367 nm, 7.5%시 452.939 nm, 10%시 447.061 nm로 청색계열로 에너지 이동이 일어남을 알 수 있었다. 변화된 산소 분압이 증가함에 따라서 높은 투과도를 보여, 박막은 결정성이 증가되는 방향으로 성장하였다. 하지만 10%에서는 근소하게 투과도가 감소함을 보였다. 이는 산소농도가 일정한 농도를 넘어가면 투과도가 감소하는 현상이 나타남을 알 수 있었다.

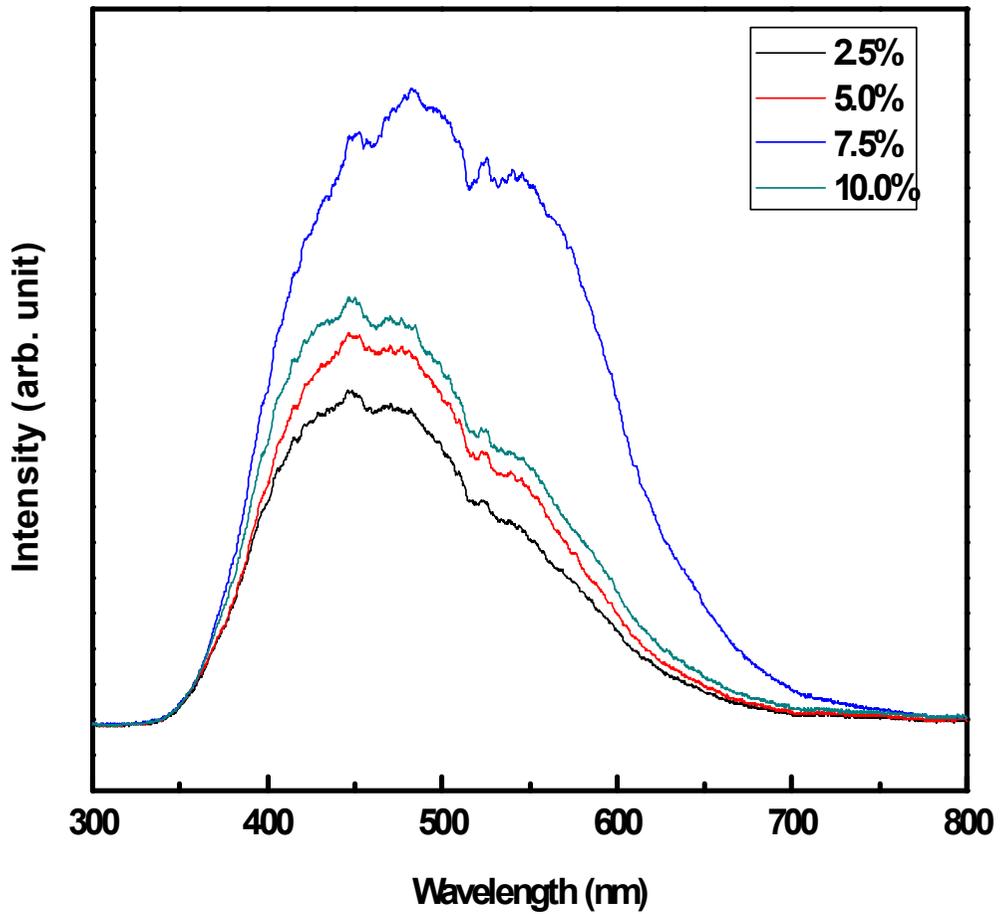


Fig. 10. PL of ZrO₂ thin films deposited with the O₂ flow rate.

제 3절 산소 유량 비 변화에 따른 ZrO_2 박막의 물질 특성

그림 11 산소 유량 비에 따른 ZrO_2 박막의 굴절률을 나타낸 그래프이다. 증착 된 ZrO_2 박막의 굴절률을 보면 6.65에서 10.1로 굴절률이 증가하였다. 이는 Fig.6 기판온도 $300^{\circ}C$ 에서 3시간 고정된 상태에서 첨가 산소유량을 2.5%, 5.0%, 7.5%, 10.0% 차이로 증착할 때 박막 표면의 평균입자 크기는 S2.5에서 $0.03 \mu m$ S10.0에서 $0.001 \mu m$ 로 점점 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 SEM사진에서 박막의 크기가 산소량이 증가됨에 따라서 단면의 크기가 $0.105 \mu m$ 에서 $0.053 \mu m$ 으로 감소되어 굴절률이 증가된 것과 일치하고 있다. 이는 입자의 크기와 거칠기, 단면의 크기가 감소함에 따라 굴절률이 증가함을 알 수 있었다. 이는 산소의 유입량이 증가할 때 굴절률에 영향을 미침을 알 수 있다.[34] 또한 그림 12를 보면 산소유량이 2.5%일 경우 40.1에서 10% 일 때 86.9로 유전율이 증가 하고 있다. 이는 SEM과 AFM 표면분석에서 산소유량이 증가할수록 ZrO_2 박막의 밀집도가 증가함에 따라 유전율이 증가함을 알 수 있다. 이는 산소유량이 유전율에도 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

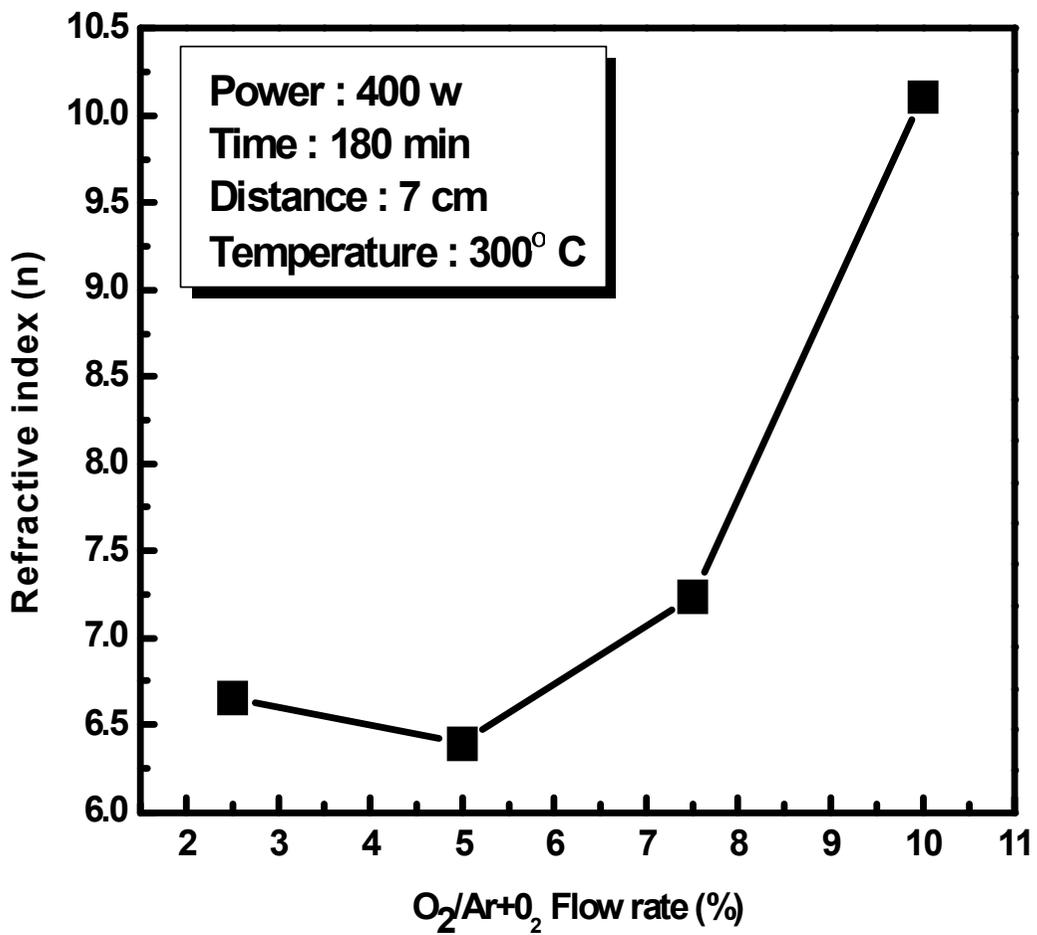


Fig. 11. Refractive of ZrO₂ thin films deposited with the O₂ flow rate.

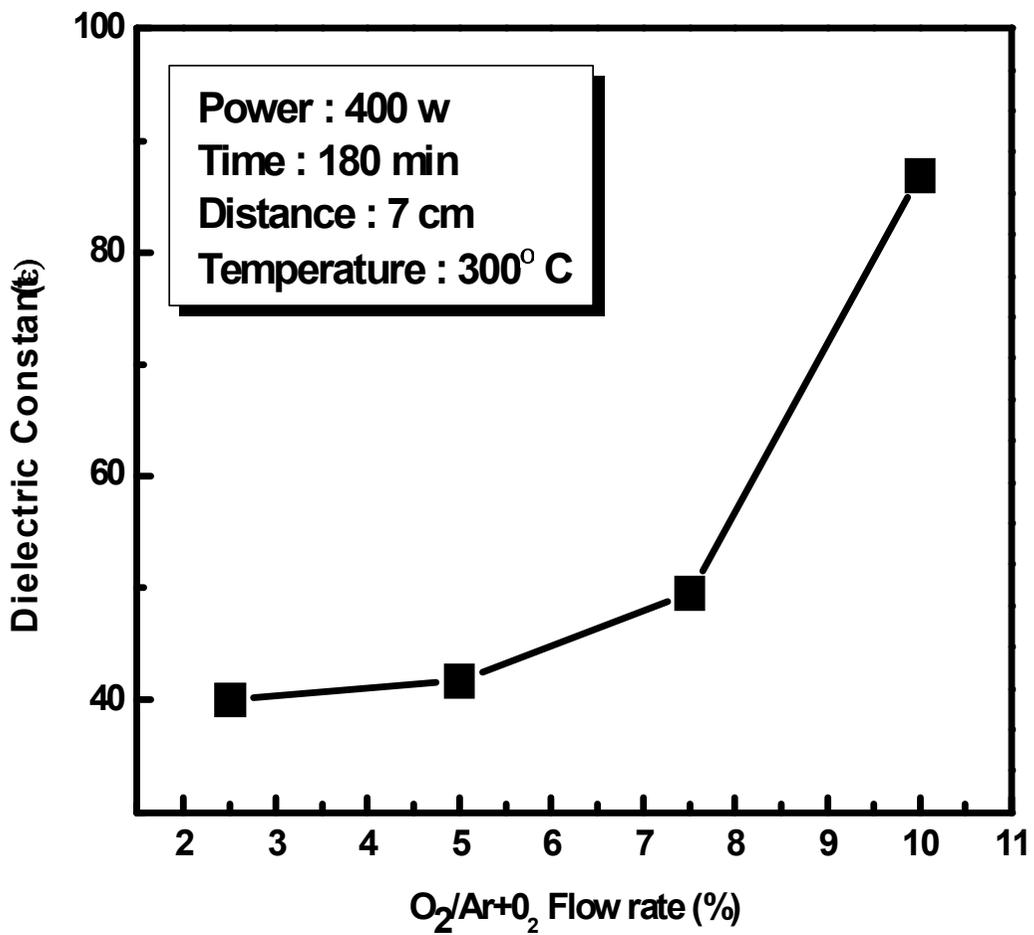


Fig. 12. Dielectric constant of ZrO_2 thin films with the O_2 flow rate.

제 5장 결 론

RF-sputtering에 의한 ZrO_2 박막 시 조건이 박막 특성에 미치는 영향에 관한 연구에서는 각각의 조건에 따라 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 산소 유량 비가 2.5%에서 ZrO_2 의 박막은 (101)면과 더불어 (111), (021), (211), (112) 면에서 회절 peak가 나타났지만, 산소유량비가 2.5%에서 10.0%로 증가함에 따라 (101), (111), (112)면은 성장이 이루어지고 있지만, (021)면과 (211)면은 감소하였고 (021)면에서 (101)면으로 성장방향이 바뀌었다.

2. 산소의 유량비가 2.5%에서 10.0%로 증가함에 따라서 ZrO_2 박막의 두께가 105 nm에서 53 nm로 감소하였으며 박막 표면의 거칠기도 5.769 nm에서 2.782 nm로 감소함을 보였다. 산소의 유입량이 증가됨에 따라 증착속도가 감소됨을 볼 수 있는데 이는 박막의 밀집도가 증가됨으로써 증착속도가 더 감소되는 것으로 보여 진다.

3. 산소의 유량비가 2.5%에서 7.5%까지 증가함에 따라 청색계열인 447.061 nm피크 강도가 증가하다 10%에서 감소하였다. 이는 박막내의 산소결합이 나타나 산소 유량 비에 따라 일정하게 증가하는 경향이 나타나지 않았다.

이것은 XRD를 보면 산소유량이 증가하여 산소유량비가 10%일 때 (111) (021) (211) 면에서 (101) peak로 성장방향이 바뀌고 있는 것이 ZrO_2 박막의 광학적 특성에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 또한 2.5%에서 7.5%까지

증가하다가 오히려 산소유량 10%의 박막에서 감소하는 것으로 보아 박막 내 산소가 일정한 양 이상으로 증가하면 447.061 nm peak가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 또한 에너지 이동이 2.5%일 때 446.408 nm, 5%시 448.367 nm, 7.5%시 452.939 nm, 10%시 447.061 nm로 청색계열로 에너지 이동이 일어남을 알 수 있었다. 변화된 산소 분압이 증가함에 따라서 높은 투과도를 보여, 박막은 결정성이 증가되는 방향으로 성장하였다. 하지만 10%에서는 근소하게 투과도가 감소함을 보였다. 이는 산소농도가 일정한 농도를 넘어가면 투과도가 감소하는 현상이 나타남을 알 수 있었다.

4. 증착 된 ZrO_2 박막의 굴절률을 보면 6.65에서 10.1로 굴절률이 증가하였다. 이는 기판온도 300°C에서 3시간 고정된 상태에서 첨가 산소유량을 2.5%, 5.0%, 7.5%, 10.0% 차이로 증착할 때 박막 표면의 평균입자 크기는 S 2.5에서 0.03 μm , S 10.0에서 0.001 μm 로 점점 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 SEM사진에서 박막의 크기가 산소량이 증가됨에 따라서 단면의 크기가 0.105 μm 에서 0.053 μm 으로 감소되어 굴절률이 증가된 것과 일치하고 있다. 이는 입자의 크기와 거칠기, 단면의 크기가 감소함에 따라 굴절률이 증가함을 알 수 있었다. 이는 산소의 유입량이 증가할 때 굴절률에 영향을 미침을 알 수 있다. 산소유량이 2.5%일 경우 40.1에서 10% 일 때 86.9로 유전율이 증가 하고 있다. 이는 SEM과 AFM 표면분석에서 산소유량이 증가할수록 ZrO_2 박막의 밀집도가 증가함에 따라 유전율이 증가함을 알 수 있다. 이는 산소유량이 유전율에도 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

References

- [1] S. Ramanathan, C.-M. Park, and P. McIntyre, J. Appl. Phys. 91, 4521 (2002).
- [2] J. Sapjeta, T. Boone, J. M. Rosamilia, P. J. Silverman, T. W. Sorsch, G. Timp, and B. E. Weir, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 477, 203 (1997).
- [3] G. D. Wilk and R. M. Wallace, J. M. Anthony, J. Appl. Phys., 89, 524(2001).
- [4] G. D. Wilk, Proc. SPIE 3212, 42 (1997).
- [5] G. D. Wilk Y. Wei, H. Edwards, and R. M. Wallace, Appl. Phys. Lett. 70, 2288 (1997).
- [6] S.Stemmer, Z.Chen and R.Keding, J .Appl.Phys, 92, 82 (2002).
- [7] J. D. DeMasi-Marcin, K. D.Sheffler and S. Bose, J. Eng. Gas. Turbines & Power, 112 (1990) 521
- [8] A. Bennett, The Inst. Met., 2 (1986) 257
- [9] Y. Z. Hu, S. P. Tay and J. Vac. Sci. Technol., B 19, 1706 (2001).
- [10] A. Duparre, E. Welsch, H. G. Walter, N. Kaiser, H. Mueller, E. Hacker, H. Lauth, J. Meyer and P. Weissbrodt, Thin Solid Films, 250, 1 (1993).
- [11] E. T. Kim and S. G. Yoon, Thin Films, 227, 7 (1993).

- [12] X. D. Xu, R. E. Muenchausen, N. S. Nogar, A. Pique, R. Edwards, B. Wilkens, T. S. Ravi, D. M. Wang and C. Y. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, 58, 304 (1991).
- [13] M. Garcia-Hipolito, E. Martinez, O. Alvarez-Fregoso, C. Falcony and M. A. Aguilar-Frutis, *J. Mater. Sci. Lett.*, 20, 1799 (2001).
- [14] A. Aguilar-Frutis, *J. Mater. Sci. Lett.* 20, 1799 (2001).
- [15] L. Niinistö, M. Ritala, and M. Leskelä, *Mater. Sci. Eng.*, B 41, 23 (1996).
- [16] Y. Ma, Y. Ono, L. Stecker, D. R. Evans, and S. T. Hsu, *Tech. Dig. -Int. electron Devices Meet.* 1999, 149.
- [17] R. Therrien, b. Rayner, and G. Lucovsky, in *Proceedings of the Fourth International Symposium on the Physics and Chemistry of SiO₂ and the Si-SiO₂ Interface*, 2000, p. 495.
- [18] J. Jeong, K. Yong, *J. Cryst. Growth* 254 (2003) 65.
- [19] A. S. Kao and G. L. Gorman, *J. Appl. Phys.* 67, 3826 (1990).
- [20] M. yoshitake, K. Takiguchi, Y. Suzuki, and S. Ogawa, *J. Vac. Sci. Technol. A* 6, 2326 (1998).
- [21] D.H. Kuo, C.H. Chien, *Thin Solid Film* 40, 429 (2003).
- [22] N. Iwamoto, Y. Makino, M. Komai, *Thin Solid Films* 223, 153 (1987).
- [23] M. Shiojiri, Y. Hirota, T. Ishiki, T. Maeda, S. Sekimoto, *ibid.* 162 (1998) 235.
- [24] J. Jeong, K. Yong, *J. Cryst. Growth* 254 (2003) 65.

- [25] A. S. Kao and G. L. Gorman, J. Appl. Phys. 67, 3826 (1990).
- [26] M. Yoshitake, K. Takiguchi, Y. Suzuki, and S. Ogawa, J. Vac. Sci. Technol. A 6, 2326 (1998).
- [27] A. Feldman, X. Yang, E.N. Farabaugh, Appl. Opt. 28 (1989) 5229.
- [28] A. Feldman, E. N. Farabaugh, W. K. Haller, D. M. Sander, R. A. Stepaniak, J. Vac. Sci. Technol. A 4 (1986) 2969.
- [29] E. E. Khawaja, F. Bouamrane, A. B. Hallak, M. A. Daous, and M. A. Salim, J. Vac. Sci. Technol. A 11, 580 (1993).
- [30] M. G. Krishna, K. N. Rao, and S. Mohan, Appl. Phys. Lett. 57, 557 (1990).
- [31] V. V. Klechkovskaya, V. I. Khitrova, S. I. Sagitov, and S. A. Semiletov, Sov. Phys. Crystallogr. 25, 636 (1980).
- [32] S. C. Moulzolf, Y. Yu, D. J. Frankel, R. J. Lan. J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 1211.
- [33] J. Gottmann, E.W. Kreutz, Surf. Coat. Technol. 116–119 (1999) 1189.
- [34] K.P.S.S. Hembram, Gargi Dutta, Umesh V. Waghmare, G. Mohan Rao. Physica B 399(2007) 21–26