

광 CVD 법으로 제작한 ZnO 박막의 특성

Characteristics of ZnO Thin Films Prepared by Photo-CVD

| | |
|--------|-------------|
| 박 계 춘* | 목포대학교 전기공학과 |
| 정 해 덕 | 목포대학교 전기공학과 |
| 정 운 조 | 전남대학교 전자공학과 |
| 류 용 텍 | 전남대학교 전자공학과 |

| | |
|-------------------|---|
| Gye - Choon Park* | Dept. of Electrical Eng., Mokpo Univ. |
| Hae - Duck Chung | Dept. of Electrical Eng., Mokpo Univ. |
| Woon- Jo Jeong | Dept. of Electronic Eng., Chonnam Univ. |
| Yong- Tek Yoo | Dept. of Electronic Eng., Chonnam Univ. |

<Abstract>

Zinc oxide thin films were obtained from zinc acetate-2-water and oxygen by photo-CVD method.

(1)The formation of ZnO films starts from 100[°C] and the deposition rate increases with increasing substrate temperature.

(2)The rate of deposition was also affected by flow rates of O₂(reaction gas) and N₂(Carrier gas).

(3)The deposition rate decreases with increasing O₂ mole rate.

(4)The transmission of the films was independent of oxygen mole rate and it was largely affected substrate temperature.

(5)The electric resistivity of the films was largely varied at oxygen mole rate 10[%] and above 20[%], a plateau was encountered. Also, it increases with increasing substrate temperature.

As the results, at substrate temperature:200[°C]; O₂ gas mole rate:10[%]; reaction time:10[min]; pressure:10⁻²[atm], deposition rate:transmittance: resistivity were 780[A°]; 94[%]; 7x10⁻²[Ω·Cm] respectively.

1. 서 론

가스 감지소자와 압전 및 광도파 디바이스등에 활용되는 II-VI족 화합물 반도체인 ZnO산화물은 초소형, 초경량화의 요구에 따라 박막의 제조기술에 대한 연구가 계속되고 있으며 최근에는, 투명전도막으로써 광전자 장치의 전극, 표면 탄성파소자, 태양전지의 창재료로도 유용하다고 발표되고 있다.

한편, ZnO박막 제조방법에는 전자선가열증착, CVD, reactive-sputtering, rf-sputtering, LCD 및 Zn열산화법등이 있으나 그 중 CVD 방법은 원료선택의 어려움에도 불구하고 고순도 및 고밀도 형성, 공정 저온화 및 간이화가 양호하고 제어가 용이하다는 장점으로 가장 널리 이용되고 있다. 특히, 반도체 제조공정등에서 집적회로 밀도가 높아감에 따라 반응온도의 저온화가 필수적이기 때문에 반응성이 높은, 고휘발성 유기금속을 대상으로 하는 MOCVD법이 많은 관심을 불러일으키고 있다.

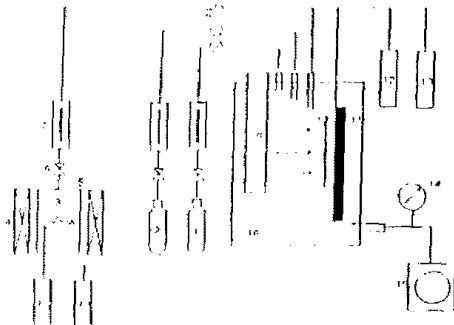
그런데, MOCVD법을 이용한 ZnO 박막 제조에는 반응성이 좋은 Zn(CH₃)₂, Zn(C₂H₅)₂을 원료로 사용하나 고가이며, 공기와 접촉하면 발화되는 단점을 지니고 있으므로 ZnO박막을 위한 보다 값싸고 안정성이 있는 대체 원료 및 개량공정 개발이 검토되고 있는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 ZnO박막의 재료로 용해온도 부근에서 분해되지 않으며, 값이 싸고, 취급이 쉬운 물질인 초산아연(Zn(CH₃COO)₂·2H₂O)을 원료로 사용하고자 한다. 또한, 박막의 제작은 열CVD법 보다 더욱 좋은 효과를 가져 올것으로 예견되는 저온 광CVD법을 이용하였고 박막의 증착율, 결정구조, 광학적 및 전기적 특성에 영향을 주는 다양한 인자들을 분석하여 ZnO 투명 전도막 생성의 최적조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험

2-1) 시료 제작

초산아연($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$; Shenyu Chem. Co.)을 원료로 하고 O_2 가스를 반응가스, N_2 가스를 Carrier가스로 하여 적정 온도 분위기속에서 화학적 반응이 일어나도록 한다. 슬라이드 유리기판 위에 ZnO 박막을 증착시켰다. 실험장치의 개략도는 그림 1과 같으며 석영관 내에 장착한 저압수는 램프의 스펙트럼은 그림 2와 같다. 실험온도는 P.I.D Controller (Research Industry Co.)를 이용하여 조정하였고, 가스의 유량조절은 Flowmeter(Fisher Scientific Co.)로 하였다.



1) N_2 gas
2) O_2 gas
3) Sample pot
4) Vaporizing heater
5) Glass container
6) Nozzle valve
7) Flow meter
8) Solenoid valve
9) Low-pressure Hg lamp
10) Substrate
11) Holder
12) PID controller
13) Thermometer
14) Ion gauge
15) Vacuum pump
16) Opaque fused silica tube

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus.

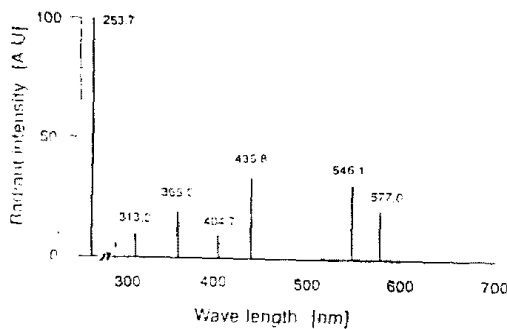


Fig. 2 Spectrum of low-pressure Hg lamp

2-2) 측정

(1) 증착율

증착율은 박막의 증착두께 모니터(XTC, Leybold Infinction Inc.)를 사용하여 조절하였고, 또한 제작된 박막의 증량을 자동천칭(Sartorius 2434)으로 측정하여 증착율의 제어 결과를 고찰하였다. 증량의 변화량과 증착율의 관계식은 다음과 같고 증착율은 단위 시간당의 평균 두께로 표시하였다.

증착율[A⁰/min]

(2) 투과율

제작된 박막의 광투과율을 조사하기 위하여 Mochromator(Raush & Lomb)와 Spectrometer(Beckman)를 사용하였다. 측정파장은 가시광 영역중에서 ZnO의 투과율이 가장 크게 나타나 일정값을 유지하는 600[nm]로 하였으며 이때 투과율은 전체 투과율에서 산란 투과율을 뺀 스펙트럼 투과율이다.

(3) 저항율

전도성을 조사하기 위하여 자체 제작한 4탐침법 장치를 이용하였으며 탐침간격을 4[mm]로 하고 면저항을 구하여 이로부터 제작된 박막의 저항율을 구하였다.

(4) 결정구조

증착된 박막의 결정상태는 X선 회절장치(Gigerflex, Rigaku, Japan)로 조사하였다. 이때 사용된 X선의 파장은 1.5418[Å]의 $Cu(K\alpha)$ 선이고 회절각 2θ 는 20~90[°]이었다.

3. 결과 및 고찰

3-1) 증착율

(1) 기판 온도의 영향

ZnO 박막 생성온도 100[°C]부터 50[°C]간격으로 투과율과 저항율을 고려한 350[°C]까지 변화시키면서 증착율을 구하고 Arrhenius Plot로 그림 3에 나타내었다. 그 결과, 본 실험에서 제작된 시료의 결보기 활성화 에너지는 기울기로 부터 계산하여 14.2[KJ/mol]임을 확인했으며 증착율은 온도가 올라갈수록 지수함수적으로 증가함을 알았다. 또한, 노즐 끝단과 기판과의 거리에 따른 영향도 고찰하기 위해 그림 3에 나타낸 바와 같이 두경우를 선택하였는데 1.5[Cm]보다 2.5[Cm]간격거리에서 약 27[%] 정도 우수한 증착효과를 가져왔다. 간격 2.5[Cm], 온도 200[°C]에서 증착율은 780[A⁰/min] 갖었고, 이 값은 T. Maruyama 등의 실험 결과와 거의 일치하였다.

한편 박막결합은 온도 상승에 따라 개선되어 갔으며 박막 색깔 변화는 옅은노란색--> 노란색 --> 갈색 --> 진한갈색순으로 변화하였다.

(2) N_2 가스 유속의 영향

N_2 가스 유속이 증착에 미치는 영향을 조사하기 위해 N_2 가스 유속을 100[cc/min]에서 500[cc/min]까지 변화시키면서 증착율을 측정하여 그림 4에 나타내었다. 그림에서 알수있는 바와 같이 최적유량은 약 250[cc/min]에서 300[cc/min]부근인데 250[cc/min] 이하에서는 유속이 낮아 기판에 원료가 도달하기 어렵기 때문에 증착이 어려운 것으로 판단하였다. 그리고 300[cc/min] 이상에서는 도리어 유속이 빨라 원료와 기판과의 접촉시간이 충분하지 못한 것과 유속의 증가로 인한 온도구배의 변화 때문에 증착율이 작아진 것으로 생각된다.

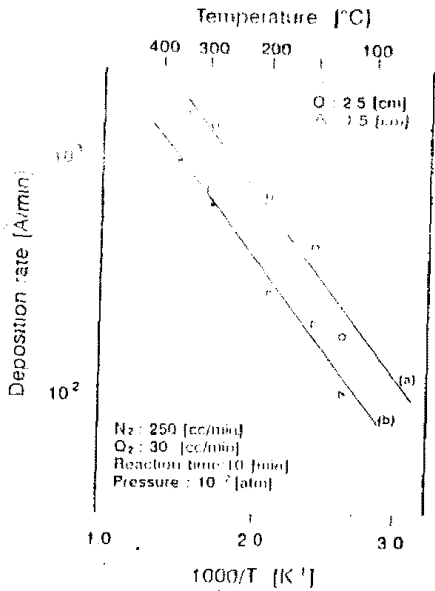


Fig.3 Arrhenius plot of deposition rates; the reactor with nozzle tip and substrate edge separated by (a) 2.5[cm] (b) 1.5[cm]

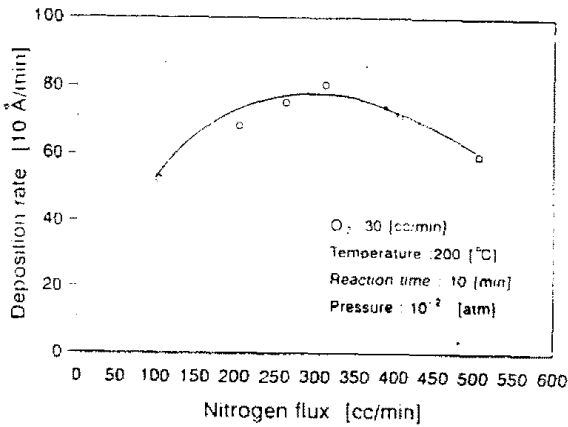


Fig.4 Deposition rate with radiation of nitrogen gas flux

(3) O₂가스 유속의 영향

O₂가스 유속이 증착에 미치는 영향을 조사하기 위해 O₂가스를 주입하지 않을 때 부터 90[cc/min]까지 변화시키면서 증착율을 측정하고 그림 5에 나타냈다. 그 결과, O₂를 주입시키지 않을 때도 박막이 형성되었는데 이것은 원료인 초산이연의 산소원자 또는 O₂분자의 기여 때문으로 보며 산소를 주입시킬때 보다는 증착율이 떨어진 것으로 보아 주입된 산소도 반응에 참여하는 것을 알수 있었다. 그러나 산소 유속이 증가할 수록 증착율은 작아졌는데 O₂의 유속증가가 결국 유체의 속도를 증가시켜 기판위에 증착되는 양을 적게 하기 때문으로 본다. 한편 그림 4와 그림 5에서 산소의 변화에 의한 박막증착율의 변화가 N₂가스에 따른 증착율의 변화보다 커서 산소가 질소보다 증착율에 더욱 크게 영향을 미치고 있음을 알수 있었다.

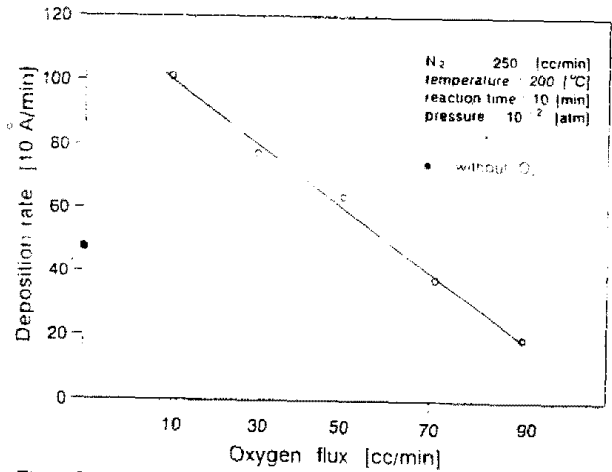


Fig.5 Deposition rate with radiation of oxygen gas flux.

(4) 산소 물비의 영향

증착율에 영향을 주는 O₂ 와 N₂ 의 물비관계를 그림 6에 나타내었다. 그림에서 알수 있는 바와 같이 산소의 양은 전체유속에 영향을 주지 않을 정도로 극히 미량이 주입되어도 좋은 증착이 가능하였으며 질소의 유속도 반응기의 형태, 크기 및 산소의 유속을 고려해 최적으로 공급할때 증착율에 있어 보다 효과적이겠지만 본 실험에서는 ZnO박막의 투과율과 저항을 측면에서 물비관계 중요성을 찾고자 했으므로 산소물비변화에 비해 비교적 증착율 변화가 심하지 않으며 기판온도200[°C]일때 증착율780[Å/min]를 갖는 O₂:30 [cc/min], N₂:250[cc/min]를 최적 가스 유속으로 잡고 광학적, 전기적실험을 수행하였다.

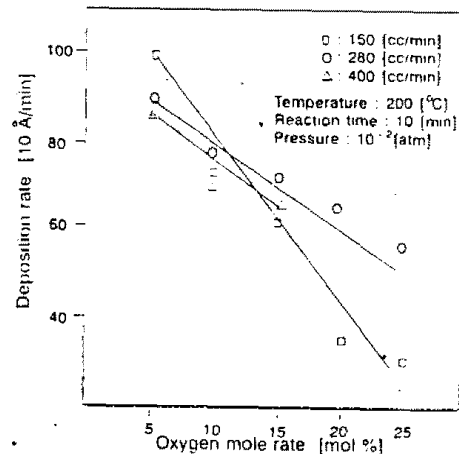


Fig.6 Relationship between deposition rate and mole ratio of oxygen gas.

(5) 반응 시간의 영향

산소 물비의 영향에서 잡은 O₂:30[cc/min], N₂:250[cc/min]를 최적 가스 유속으로 공급하면서 반응 시간에 따른 영향을 측정하여 그림 7에 나타냈는데 10분 이상 부터 거의 같은 증착율 780[Å/min]를 유지하므로 10분을 반응 적정시간으로 하고 광학적, 전기적 실험을 수행하였다.

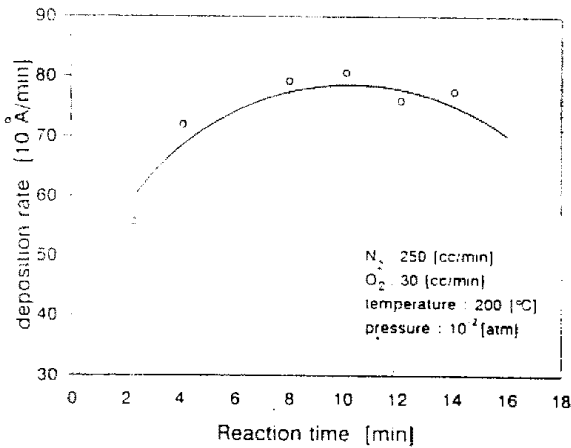


Fig. 7 Deposition rate vs reaction time

3-2)투과율

기판온도를 박막 생성온도 100[°C]에서 50[°C]간격으로 250[°C]까지, 동시에 산소몰비도 5[mol%]부터 30[mol%]까지 변화시켜 가면서 ZnO박막을 증착하고 파장 600[nm]에서 측정된 투과율을 그림 8에 나타내었다.

기판온도 100[°C]일때는 산소몰비에 따라 투과율이 50[%]에서 60[%]로 약간의 변화를 가져왔으나 150[°C]이상에서는 산소몰비에 관계없이 온도에 따른 일정한 투과율을 가졌으며 기판온도 200[°C]에서는 투과율이 94[%]까지 향상됨을 알수 있었다. 이것은 XRD 분석에서도 고찰할수 있는 바와 같이 100[°C]까지는 비록 적지만 Zn금속의 존재 때문으로 보며 그 이상의 온도에서는 순수한 ZnO만으로 박막이 생성되기 때문으로 본다.

또한 온도가 올라갈수록 투과율이 좋아졌다가 200[°C]를 넘어서는 투과율이 떨어져 250[°C]에서는 68[%]투과율을 나타냈는데 이것은 결정 성장에 따라서 산란 투과율이 증대하였기 때문에 스펙트럼 투과율이 떨어진 것으로 본다.

따라서 본실험에서는 투과율이 산소몰비에 크게 영향을 받지 않고 기판온도에 좌우되는 것을 알수 있었으며 기판온도 200[°C]에서 제작된 박막이 최고 투과율 94[%]를 가짐을 알았다.

3-3)저항율

저항율도 투과율 측정시와 같이 산소몰비 및 기판온도를 변화시키면서 측정하여 그림 9에 나타내었다. 먼저, 산소몰비에 따른 저항율을 보면 모든 기판온도에서 10[mol%]일때 가장 작은 저항율을 나타내며 20[mol%]이상 일때는 온도에 따른 거의 일정한 값을 갖고 있는데 이것도 20[mol%]미만까지는 Zn 금속 성질이 영향을 주기 때문으로 볼수 있으며 20[mol%]이상에서는 산소몰비에 영향을 적게 받는 ZnO박막의 형성이 이루어지기 때문으로 본다. 한편, 온도증가에 따른 저항율의 지속적인 증가는 낮은 온도에서는 비화학적

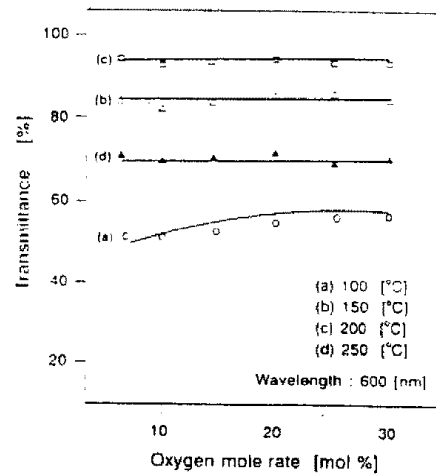


Fig. 8 Dependence of optical transmittance on substrate Temp. & oxygen mole rate.

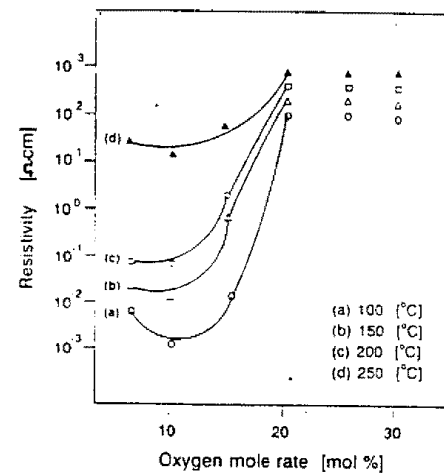


Fig. 9 Dependence of electric conductivity on substrate Temp. & oxygen mole rate.

당량비 효과 때문에 작은 저항율을 갖다가 온도가 상승함에 따라 ZnO박막의 결정화에 따른 저항율의 증대로 판단하였다. 따라서 본 실험에서 제작된 박막은 기판온도 100[°C], 산소몰비 10[mol%]때 저항율이 가장 적으나 최고투과율 94[%]를 나타내는 기판온도 200[°C]에서는 저항율 $7 \cdot 10^{-2} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 를 갖었다.

3-4)결정구조

ZnO박막 증착시 기판온도에 의한 결정상태를 확인하기 위해 XRD로 분석한 결과를 그림 10에 나타내었는데 기판온도 100[°C]에서는 금속 Zn의 피크도 ZnO와 더불어 나타났으며 온도가 올라갈수록 Zn피크는 사라지고 ZnO의 피크가 날카로워지면서 강도가 크게 나타나고있다. 한편 그림에서 보여주고 있는 각 ZnO 피크들은 육방정계 구조를 가리키며, 특히 $2\theta = 33.4$ 에서 (002)피크는 본 실험에서 제작된 박막이 기판에 대해 강한 C축 배향성을 갖고 있는 다결정 ZnO박막임을 확인하여 주었다.

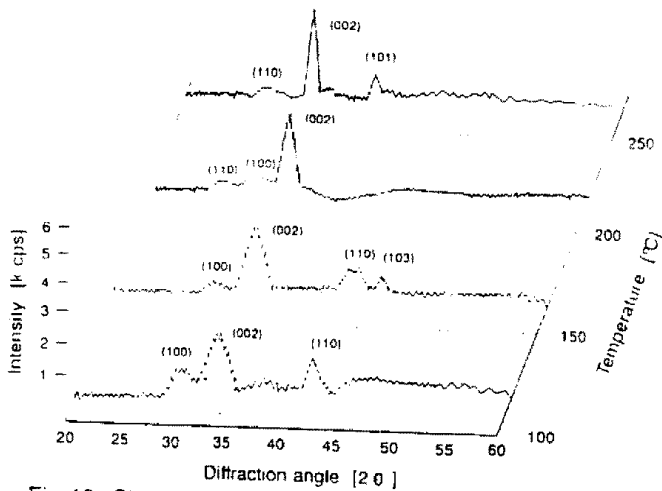


Fig.10 Changes in diffraction patterns of ZnO thin films with substrate temperature.

4. 결론

초산아연을 재료로 광 CVD법을 이용하여 ZnO투명전도막을 제작하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 본 실험에서 O₂:30[cc/min], N₂:250[cc/min], 반응시간:10[min], 압력:10⁻²[atm]이고 기판온도:200[°C]일때 증착율은 780[Å/min]이었으며 기판온도가 상승함에 따라 증착율은 지수함수적으로 증가하였다.
- (2) O₂와 N₂의 몰비 또한 증착율에 영향을 주었는데 산소 몰비가 적을수록 증착효과는 좋았다.
- (3) 투과율은 산소 몰비에 거의 영향을 받지 않았고 기판온도에 크게 좌우되었으며 산소 몰비 10[%], 기판온도 200[°C]에서는 투과율 94[%]값을 가졌다.
- (4) 저항율은 산소 몰비 10[%]를 기점으로 크게 변화하였고, 20[%]이상에서는 일정한 값을 유지하였다. 한편, 기판온도 증가는 저항율의 지속적인 상승을 가져왔는데 산소 몰비 10[%], 기판온도 200[°C]에서 저항율은 7*10⁻²[Ω·cm]를 나타내었다.
- (5) 마지막으로 제작된 ZnO박막은 강한 C축 배향성을 가진 다결정 ZnO박막임을 확인하였다.

< 참고문헌 >

- 1) H. Kawamura, K. Yamada, M. Nawata and M. Ieda, "Effect of Heat Treatment on Degradation of Zinc Oxide Ceramics after D.C Pre-Stress", T. IEE Japan, Vol. 111-A, 932, 1991.
- 2) H. Kawamura, K. Yamada, M. Nawata and M. Ieda, "Effect of Heat Treatment on Electrical Properties of Zinc Oxides", T. IEE Japan, Vol. 111-A, 532, 1991.
- 3) F. Ferrieu and J. H. Lecat, "Spectroscopic Ellipsometry for the Characterization of Thin Films", J. Electrochem. Soc. Vol. 137, 2203, 1990.
- 4) Y. Kanai, "Admittance Spectroscopy of ZnO Crystals", J. J. Appl. phys., Vol. 29, 1426, 1990.
- 5) N. Tsuji, H. Komiyama and K. Tanaka, "Growth Mechanism of ZnO Film by Reactive Sputtering Method", J. J. Appl. phys., Vol. 29, 835, 1990.

- 6) T. Maruyama and J. Shionoya, "Silicon Dioxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition From Silicon Tetraacetate", J. J. Appl. phys., Vol. 28, L2254, 1989.
- 7) T. Maruyama and A. Nakai, "Photo-Assisted Metal-organic Chemical Vapor Deposition of Zinc Oxide Thin Films", J. J. Appl. phys., Vol. 28, L346, 1989.
- 8) G. W. Cullen, "Proceedings of Conference on CVD", 10th International Conference, The Electrochem. Soc., Princeton, New Jersey, 1987.
- 9) T. Minami, H. Nanto and S. Takata, "Highly Conductive and Transparent ZnO Thin Films Prepared by R.F. Magnetron Sputtering in an Applied External D.C. Magnetic Field", Thin Solid Films, Vol. 124, 43, 1985.
- 10) M. Shimizu, T. Horii, T. Shiosaki and A. Kawabata, "Preparation of ZnO Thin Films by Plasma-Enhanced OMCVD", Thin. Solid Films, Vol. 96, 149, 1982.
- 11) D. J. Leary, J. O. Barnes and A. G. Jordan, "Calculation of carrier concentration in polycrystalline films as a function of surface acceptor state density: Application for ZnO gas sensors", J. Electrochem. Soc. Vol. 129, 1382, 1982.
- 12) B. T. Khuri-Yakub, J. G. Smits and T. Barbee, "Reactive Magnetron Sputtering of ZnO", J. Appl. Phys., Vol. 52, 4772, 1981.