

# Diethylzinc를 사용하여 PECVD로 증착한 ZnO 박막의 미세 구조 분석

김영진, 김형준\*

경기대학교 재료공학과, 수원, 440-760  
\*서울대학교 무기재료공학과, 서울, 151-742

## *Microstructure of ZnO Thin Films Deposited by PECVD using Diethylzinc*

Young Jin Kim, Hyeong Joon Kim\*

*Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 440-760, Korea*

*\*Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea.*

### 요 약

Diethylzinc를 사용하여 PECVD 장치로 ZnO 박막을 증착하여 미세구조를 분석하였다. 기판 온도 100°C에서 부터 이미 미세 결정 입자로 구성된 ZnO 박막의 증착이 가능하며, 200°C 이상에서는 c 축 배향성이 뛰어난 ZnO 박막이 유리 기판위에 증착되었다. c-면 사파이어 기판위에 증착된 ZnO 박막을 TEM으로 분석한 결과 기판 온도 350°C에서 epitaxial (002) ZnO 박막이 성장 됐으며, 입계에서는 Moire 패턴에 의한 dislocation이 관찰되었다.

### Abstract

ZnO thin films were deposited by plasma enhanced CVD (PECVD) using Diethylzinc and  $N_2O$  gas, and micro-structure of ZnO thin films were investigated.

ZnO thin films composed of micro-crystallites was deposited at the substrate temperature of 100°C. However, highly c-axis oriented ZnO thin films were deposited on the glass substrates above 200°C.

TEM analysis revealed that an epitaxial (002) ZnO

thin film was deposited on c-plane sapphire substrate at the substrate temperature of 350°C, and Moire patterns showing partial dislocation were observed at the grain boundary.

특성을 분석 하였다.

## 2. 실험방법

### 1. 서론

에너지갭이 3.2eV 인 화합물 반도체 ZnO 박막은 제조 방법 및 제조 조건에 따라서 압전 재료로서 혹은 광투광성 전극 재료로서 응용이 가능한 재료이다.

응용 예로서는, 유리 기판위에서의 c 축 배향성 압전박막의 성장이 가능하기 때문에 저가격의 표면탄성파(surface acoustic wave, SAW) 소자 제작에 ZnO는 중요한 역할을 할 수 있고, 또한 사파이어 기판상에 에피 ZnO 박막을 성장시켜 고주파용 SAW 필터나 optical wave guide등의 고가의 소자에 사용되기도 한다.<sup>1)2)</sup> 또한 적외선에서 가시광선까지의 영역에서 투명하고, 적절한 도핑을 했을 경우는 전기전도성이 커지므로 태양전지의 투명전극으로도 사용이 가능하다.<sup>3)4)</sup> 그 밖에 반도체성을 이용한 가스 센서에도 널리 이용되고 있다.

본 연구에서는 Plasma Enhanced CVD (PECVD) 장치로 금속유기물인 Diethylzinc와 N<sub>2</sub>O 가스를 합성하여 ZnO 박막을 유리, 실리콘, 사파이어 기판위에 증착하여 기판 온도와 rf 전력이 반응 가스들의 분해, 합성에 미치는 영향을 연구하였고 기판의 종류, 기판온도, rf 전력에 따른 구조적

DEZ [Diethylzinc, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zn]와 산화제 N<sub>2</sub>O를 반응가스로 사용하고, 전송가스로는 Ar을 사용하였다. 기판으로는 p-Si(100) 웨이퍼, Corning 7059 유리, c면 사파이어를 사용하였다. 본 실험에서 DMZ (Dimethylzinc) 대신 DEZ를 사용한 이유는 DMZ가 DEZ보다 산소와의 반응성이 낮기 때문에 넓은 영역에서의 균일한 막을 얻기에 적합하지만, 높은 증기압으로 인해 0°C 이하의 저온에서 증기화 시켜야 하며, 증기압 조절이 어려운 단점이 있기 때문이다.<sup>5)</sup> DEZ와 O<sub>2</sub>는 반응성이 너무 좋아 동종 핵생성이 일어나기 쉽고 반응 가스들이 챔버에 들어오면서 바로 반응하여 노즐이 막히는 문제점이 있으므로 산화제로서 N<sub>2</sub>O를 사용하였다.

PECVD 증착 장치는 ANELVA 사의 PED-301 형이며 개략도는 Fig. 1과 같다. 전극의 크기는 지름이 20cm이며, rf 주파수는 13.56 MHz이다. 진공 펌프로는 rotary 펌프, 부스터 펌프(mechanical booster pump), 확산펌프가 장착되어있다. 가스 주입은 DEZ와 Ar을 챔버 측면에서 넣고, N<sub>2</sub>O 가스는 챔버 밑에서 별도의 관을 통해 주입시켜 DEZ와 미리 반응하는 것을 미리 방지하였다.

DEZ 실린더는 증기압을 낮추기 위해 0°C가 유지되게 하여 5 mmHg 정도의 일정한 증기압을 갖도록 하였다.<sup>5)</sup> 기판온도는 100°C에서 300°C까지 50°C 간격으로 변화시켰

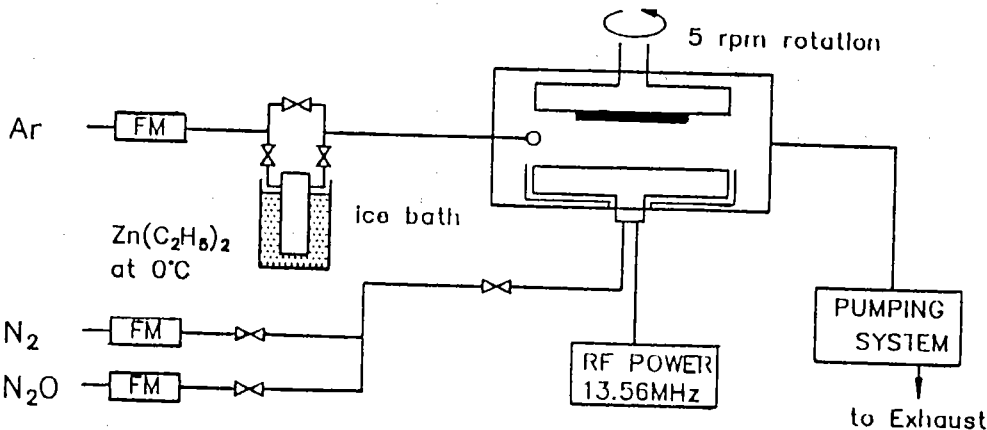


Fig. 1 Schematic diagram of PECVD

으며, rf 전력 (전력밀도)은 50W (0.16W/cm<sup>2</sup>)에서 250W (0.80W/cm<sup>2</sup>) 까지 50W 간격으로 변화시켰다.

사용된 X-선 회절분석은 일본 Rigaku사의 것을 사용하고, 15KV, 20mA에서 주사속도 speed 4°/min로 분석하였다. X-ray는 CuKα 선으로 했으며 파장은 1.5405Å이다. 2θ는 25-40° 까지 측정했으며, 이는 ZnO의 주 회절선인 (101), (002), (100) 면이 나오는 범위이다.

SEM 분석 장비는 Jeol사의 JSM-840A (25KV)를 사용했으며, TEM은 Jeol사의 JEM-200CX를 사용하여, 160KV로 시편의 단면을 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

증착온도와 rf 전력에 따른 ZnO/유리의 X-선 회절분석(XRD) 분석 결과를 정리하면 Fig. 2와 같다. rf 전력 및 온도 변화에 따른 ZnO의 증착 거동을 보면 50W, 100W, 150W의 경우에는 150°C이하에서 비정질 ZnO 막이 생기기다가 200°C부터 결정질 ZnO가 증착되기 시작하였으며, 200W, 250W의 경우에는 150°C 부터 결정질 ZnO가 증착되기 시작하였다. rf 전력의 영향을 보면, 100°C에서는 모든 전력에서 비정질 ZnO 막이 입혀졌으나, 200°C 이상에서는 rf 전력에 관계없이 모두 (002) 회절선이 강하게 나타나

는 ZnO 막이 증착됐음을 알 수 있었다. 따라서 PECVD 경우 ZnO박막의 결정성과 배향성에 기판온도와 rf 전력 모두가 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

이와 같은 결과는 상압CVD(APCVD)와 저압CVD(LPCVD)를 사용한 S. K. Gandhi et al.<sup>6)</sup>, C. K. Lau et al.<sup>7)</sup> 그리고 F. T. J. Smith(8)가 각각 c축 배향막을 성장시킨 온도인 325-400°C, 400-700°C, 350°C 보다 낮은 온도에서 PECVD로 c축 배향된 ZnO 박막을 성장시킬 수 있다는 사실을 보여주고 있다. 이는 rf 전력에 의해 발생된 glow discharge로 인해 생성된 비평형상태가 비활성물질들을 저온에서 활성물질로 바꿔줌으로써 저온공정이 가능해진 것이다. 또한 낮은 기판 온도에서는 이 플라즈마로부터 기판 표면의 원자들로 하여금 안정된 위치로 이동할 수 있는 여분의 에너지를 공급받기 때문에 c축 배향막을 얻을 수가 있었다.

Fig. 3의 SEM 사진으로 부터 역시 온도에 따른 ZnO 막의 결정 변화와 배열 상태를 알 수 있었다. 즉, 온도가 증가하면서 ZnO의 주상 구조가 발달되고 있는 것이 보이며, 또한 c축 배향성이 우수한 막이 생김을 알 수 있다. 한편 100°C, 200W 시편에서는 'spurious' 성장을 볼 수 있는데, 모양을 보면 육각형 모양, 프리즘모양, 가는 바늘 모양의 형태를 하고 있다. 이는 100°C, 50W와 100°C, 150W에서도 관찰된다. 이와 같은 'spurious 성장'에 대해 발표한 C. K. Lau et al.<sup>7)</sup>에 의하면 다음과 같다. 이들은 DEZ/N<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>계를 이용하여 400 Torr에서 ZnO를 증착시켰으며, 이때 반응기구를

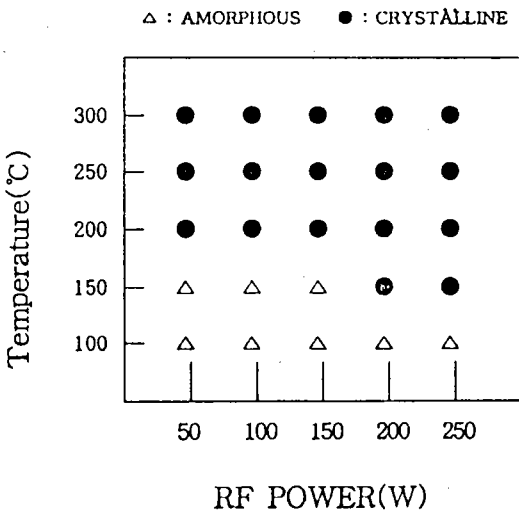
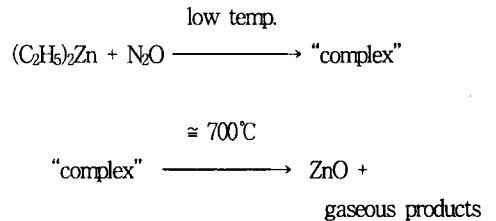


Fig. 2 Crystallinity of ZnO thin films as a function of rf power and substrate temperature



라고 설명했으며, H<sub>2</sub>가 없는 상태에서 가스 분사 튜브와 기판사이의 거리가 가까워지면 "복합체"(complex)의 도달속도가 증가하게 되어 증착 속도도 증가하기 때문에 "spurious 성장"을 하여 육각 바늘면이 밖으로 자라 나온

다고 설명하고 있다. 그러나 본 실험에서는  $H_2$ 도 사용하지 않았으며, 가스 분사 튜브와 기판 사이의 거리도 고정시켜 둔 상태에서 특정 기판 온도와 rf 전력에서 이러한 spurious 성장이 일어났기 때문에 다음과 같이 이런 증착

거동을 설명할 수 있다. DEZ는 전형적인 전자결손(electron-deficient) 화합물이다. 따라서 DEZ에 존재하는 빈 궤도(orbitals)는 자유 전자쌍을 갖는 O, N, P, S 등의 원자를 함유하고 있는 화합물과 반응하여 복합체를 형성하려

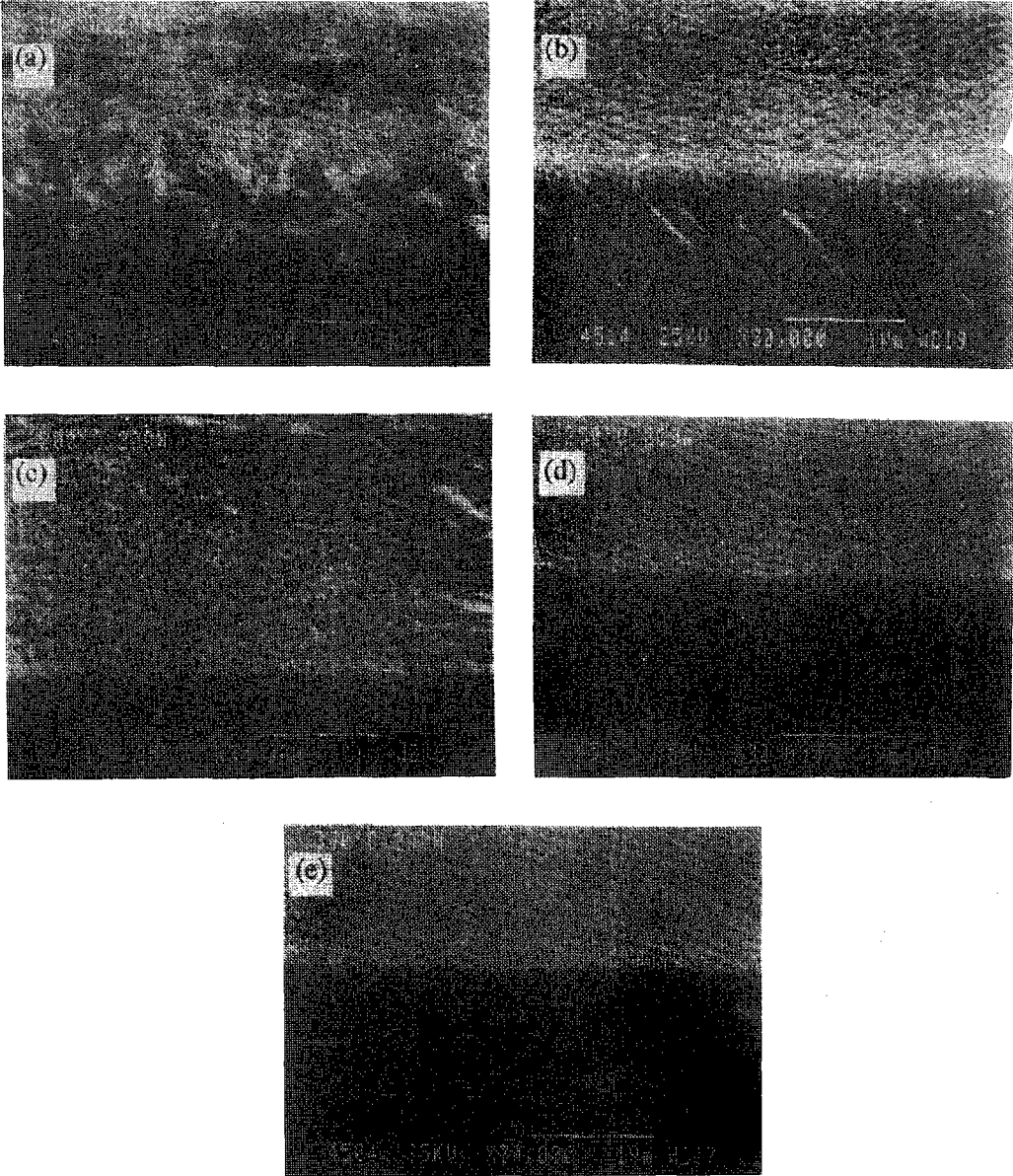


Fig. 3 SEM micrographs of ZnO thin films deposited on Si substrate under the constant rf power of 200W at the substrate temperature of (a) 100°C, (b) 150°C, (c) 200°C, (d) 250°C and (e) 300°C

는 경향성이 매우 크다.<sup>9)</sup> 이러한 이유로 PECVD 내에서의 DEZ와 N<sub>2</sub>O의 반응기구는 비평형상태에서 이루어지기 때문에 복잡하지만, 이들 반응중에서 대표적인 것은 DEZ의 복합체 생성 및 분해로 볼 수 있으며 이 반응은 기판 온도와 rf 전력에 의해 크게 영향을 받는다. 고온(~700°C)에서 분해되는 DEZ 복합체는 rf 전력에 의한 glow discharge로 인해 활성화되어 낮은 기판 온도에서도 ZnO와 가스 생성물로의 분해가 가능하다. 그러나 초기의 기판 온도(~100°C)에서는 열에너지 부족으로 복합체가 불완전분해되어 spurious 성장을 했거나, 또는 분해되어 생긴 ZnO가 안정된 구조로 성장할 수 있는 열에너지의 부족으로 미세입자의 결정질을 포함하는 비정질 박막으로 증착되었다. 그러나 기판 온도가 증가함에 따라서 복합체의 분해 및 원자의 표면 이동에 필요한 에너지를 충분히 공급해 줌으로써 spurious growth는 일어나지 않았으며, c축 배향성이 뛰어난 치밀한 결정질 ZnO 박막의 증착이 가능케 되었다. 따

라서 c축 배향성이 우수한 결정질 ZnO 박막을 증착시키기 위해서는 DEZ 복합체를 분해시키기 위해 충분한 높은 기판 온도나 rf 전력을 인가하여야 함을 알 수 있었다.

다음에 ZnO 박막의 미세구조 관찰을 위하여 TEM 분석을 시도하였다. Fig. 4는 증착온도 100°C, rf 전력 200W의 조건에서 실리콘 기판위에 증착한 시편의 단면 bright field image 및 박막층의 SAD(Selected Area Diffraction) 패턴으로서, 이 시편은 XRD 결과에 의하면 비정질 박막으로 확인되었던 것이었으나, SAD 패턴으로부터 대략 100Å 정도의 미세한 결정립의 다결정질임을 알 수 있다. 어떠한 우선 증착 방위도 관찰되지 않음을 알 수 있었으며, 기판의 계면에서도 특징적인 현상은 관찰되지 않았다.

Fig. 5는 증착온도 200°C, rf 전력 200W의 조건에서 Si 기판에 증착된 시편의 bright field image 및 SAD 패턴으로, XRD 결과에 의하면 c축 배향성을 갖고 있는 박막을 보여준다. Fig. 4의 SAD 패턴과 비교해서 가장 뚜렷한 특

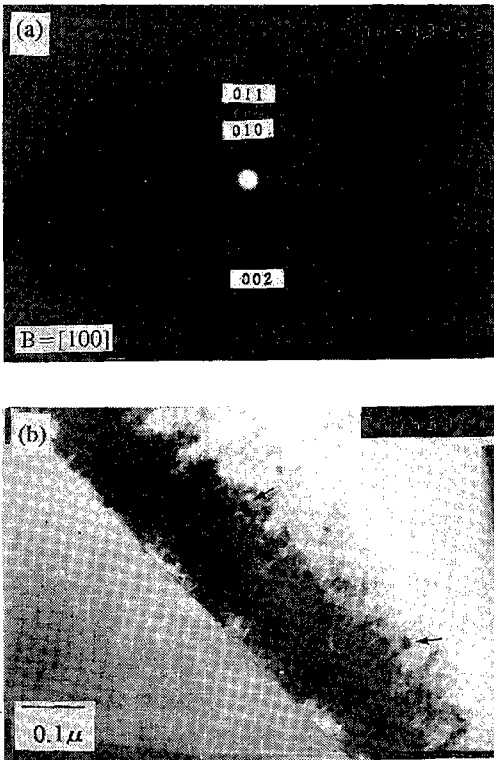


Fig. 4 Cross-sectional TEM micrographs of ZnO thin films deposited on silicon wafer at 100°C, 200W : (a) SAD pattern and (b) bright field image

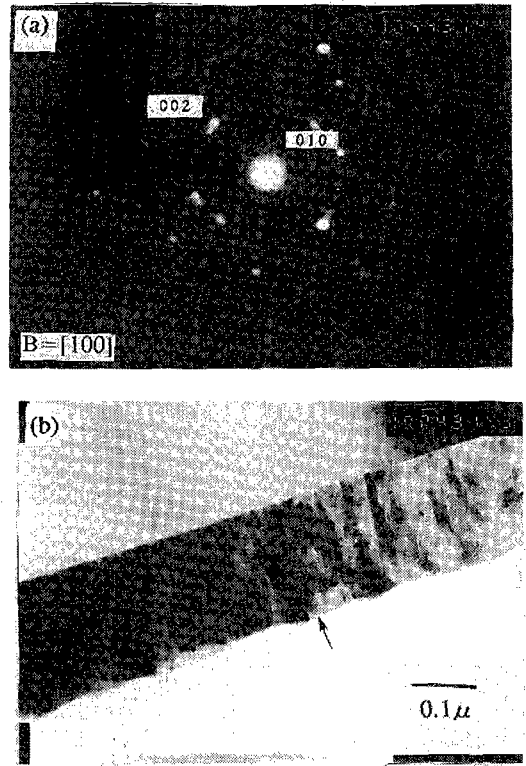


Fig. 5 Cross-sectional TEM micrographs of ZnO thin films deposited on silicon wafer at 200°C, 200W : (a) SAD pattern and (b) bright field image

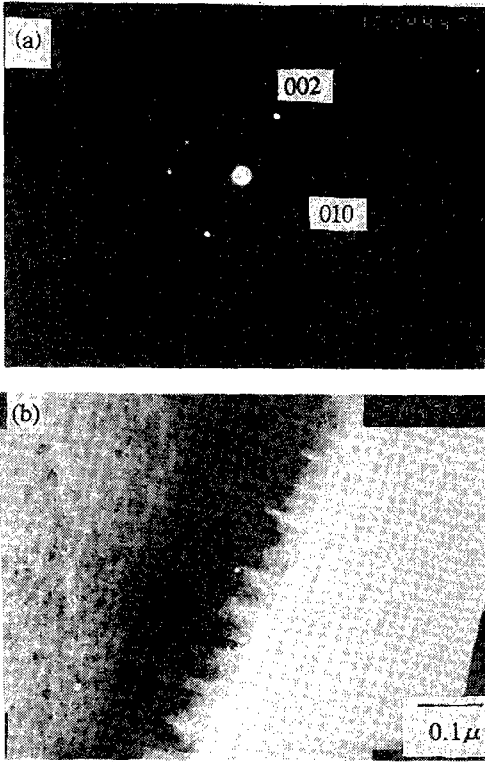


Fig. 6 Cross-sectional TEM micrographs of ZnO thin films deposited on silicon wafer at 300°C, 200W : (a) SAD pattern and (b) bright field image

징은 회절 ring이 아니라 회절점이 나타난다는 점이다. Fig. 5의 회절 패턴은 대략 (002) 회절면이 강하게 보인다. 이는 image를 관찰해보았을 때 알 수 있는 주상의 결정립의 크기가 커지고 이들이 우선증착방위를 가지고 성장함을 보여주고 있다. Fig. 6은 증착온도 300°C, rf 전력 200W의 조건에서 Si기판에 증착한 시편의 단면 TEM 사진 및 SAD 패턴이다. Fig. 5와 비교할 때 결정립의 직경은 크게 변화하지 않은 것을 알 수 있다. 그러나 SAD 패턴을 Fig. 5의 그것과 비교하면 좀더 규칙적인 패턴을 보이고 있음을 알 수 있다. 이것으로 보아 기판 온도의 증가에 따라 결정질 c축 배향성이 좋아짐을 알 수 있다. (010) 회절점 곁에 보이는 또 하나의 회절점은 성장방향이 약간 틀어진 다른 결정립으로부터 회절된 전자파에 의한 것이라고 생각된다.

Fig. 7은 Fig. 6의 경우와 같은 증착온도(300°C)이나 rf 전력을 가하지 않은 경우의 시편에 대한 TEM 분석 사진이다. 상을 비교하면 결정립의 크기가 약 1/2로 작은 것을

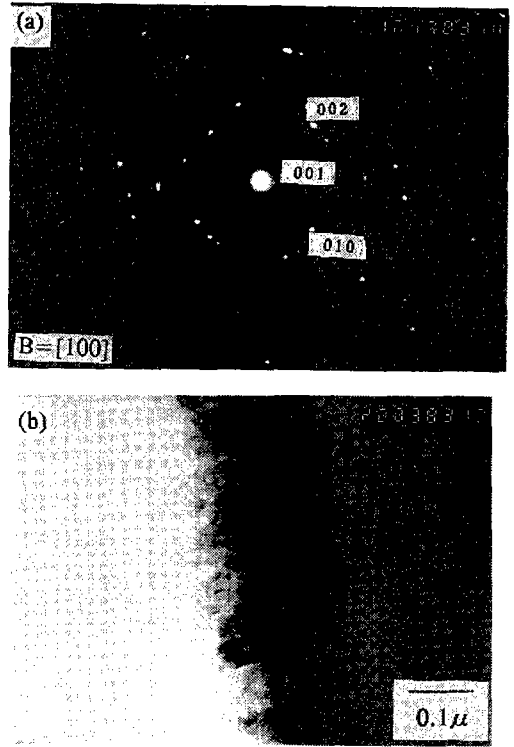


Fig. 7 Cross-sectional TEM micrographs of ZnO thin films deposited on silicon wafer at 300°C, 0W : (a) SAD pattern and (b) bright field image

알 수 있다. 그러나 회절 패턴이 보여주는 회절점들은 rf 전력을 가한 경우의 시편이 내는 회절점보다 훨씬 명료함을 알 수 있다. 이는 rf 전력을 가하지 않은 경우의 증착층의 결정성이 좀더 좋다는 것을 의미한다. 즉, rf 전력을 가하지 않고 결정질의 박막을 성장시킬 수 있는 온도(300°C) 이상에서는 rf 전력없이 증착하는 것이 더 우수한 결정질의 박막을 얻을 수 있다고 보여진다. 또한 이 경우 회절 패턴에는 (001) 회절점이 뚜렷이 보이는데 이는 결정 격자 내에서의 산란에 의한 double diffraction에 의한 것이다.

또한 사파이어 기판위에 성장된 ZnO 박막의 미세구조를 관찰하였다. Fig. 8은 사파이어 단결정위에 350°C, 200W의 조건에서 성장시킨 ZnO 박막의 단면 TEM 사진이다. Fig. 8(a)의 SAD 패턴으로부터 ZnO 박막이 c 면 사파이어 위에서 에피성장 하였음을 알 수 있으나, Fig. 8(b)를 보면 주상 형태의 다결정 형태로 성장한 것같이 보이고 있다. 여기에는 두가지 가능성이 있다. 첫째는 SAD 패턴의

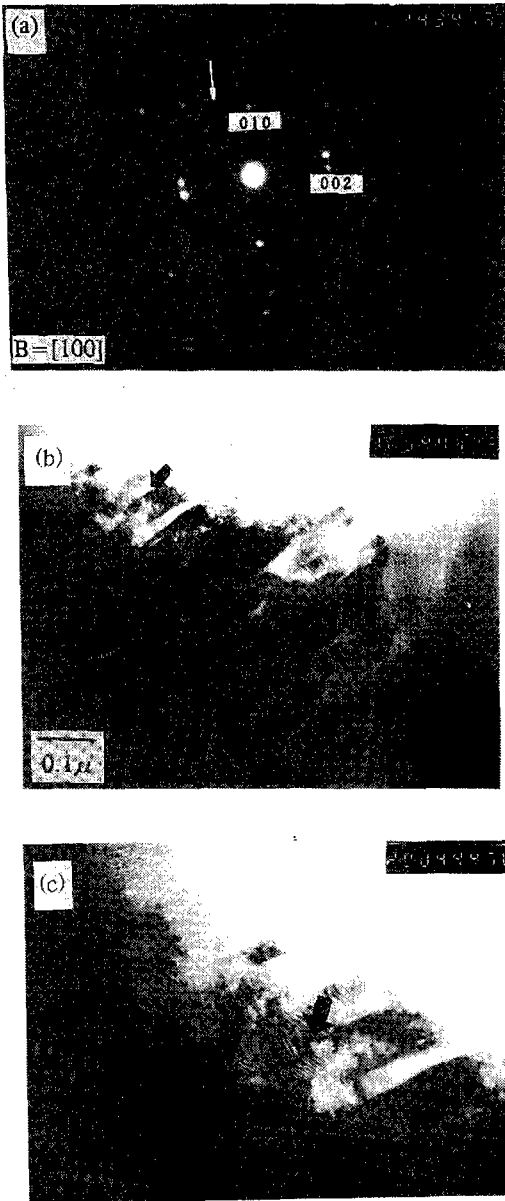


Fig. 8 Cross-sectional TEM micro graphs of ZnO thin film deposited on c-plane sapphire : (a) SAD patterns (b) Bright field image and (c) Magnified image of (a)

로부터 계산해보면 사파이어 기판의 수직방향으로 부터 misfit 각이 3° 미만인 소경각 입계(low angle grain boundary)로 성장되었다고 생각할 수 있고, 또 한가지는 twin에 의한 것이지만 이 경우는 SAD 패턴을 보아서 그 가능성이 거의 없다고 생각된다. Fig. 8(b)의 화살표 부분의 fringe를 자세히 관찰하기 위해 20만배로 확대하여

찍은 bright field 상이 Fig. 8(c)이며, 이로 부터 fringe들은 Moiré fringe임을 확인 할 수 있었다. Moiré fringe에는 parallel과 rotational Moiré fringe가 있으나, 전자의 경우 이종의 격자상수를 갖는 것들이 겹쳐 있는 경우에 나타나므로 본 실험과는 관련이 없다. 따라서 여기서 관찰한 fringe는 rotational Moiré fringe라 할 수 있다. 그리고 (c)의 화살표 부분에는 전위로 보이는 패턴이 보이고 있다. Moiré 패턴을 이용하면, 비록 각각의 격자는 현미경 사진에서 관찰되지는 않으나 간접적으로 확대된 전위를 관찰할 수 있다.<sup>10)</sup>

#### 4. 결론

Diethylzinc와 N<sub>2</sub>O 가스를 사용하여 PECVD로 ZnO 박막을 증착하고 증착변수가 증착기구 및 ZnO 박막의 구조적 특성에 미치는 영향을 분석하였다.

PECVD법을 사용함으로써, 기존의 CVD법으로는 결정질 ZnO 박막의 증착이 불가능했던 200°C의 낮은 온도에서 부터 유리 기판 위에 c축 배향성을 가진 결정질 ZnO 박막의 증착이 가능하였다. 특히 낮은 기판 온도 영역에서는 rf 전력이 DEZ 복합체의 분해에 직접적인 영향을 주어 박막의 결정화에 크게 기여했으나, 온도의 증가에 따라 열에너지가 DEZ 복합체의 분해에 더 크게 기여하게 됨으로써 rf power는 결정화에 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있었다. 또한 사파이어 기판 위에서는 기판에 수직한 방향으로 epitaxial ZnO 박막이 성장하였다.

#### 참고문헌

1. M. Shimizu, A. Morita, T. Shiosaki, A. Kawabata, J. Cryst. Growth, 94, 895 (1989)
2. M. Shimizu, M. Tanizama, T. Shioaki, A. Kawabata, J. Cryst. Growth, 89, 365 (1988)
3. J. A. Aranovich, D. Golmayo, J. Appl. Phys. 51(8), Aug., 4260 (1980)
4. J. A. Aranovich, A. D. Ortiz, R. H. Bube, J. Vac. Sci. Technol., 16(4), Jul./Aug., 994 (1979)
5. Literature & Product Review of Organometallics,

Morton International, U.S.A. (1986)

6. S. K. Ghandi, R. J. Field, Appl. Phys. Lett. 37(5), 1, Sep, 449 (1980)
7. C. K. Lau, S. K. Tiku, K. M. Lakin, J. Electrochem Soc., Vol. 127, No. 8, Aug., 1843 (1980)
8. Frank T. J. Smith, Appl. Phys. Lett. 43, 12, 1108 (1983)
9. J. G. Noltes, "Zinc Chemicals", M. Farnsworth, C. H. Kline, Editors, P. 212 - 214, Zinc Institute Inc., New-York, (1973)
10. G. Thomas, Transmission Electron Microscopy of Metals, p. 218-220, John Wiley & Sons, Inc., NY (1966)