

# ALD를 이용한 저온에서의 ZnO 박막 증착

김 희 수

단국대학교 응용물리학과, 서울 140-714

(2007년 4월 1일 받음)

Atomic layer deposition(ALD)를 이용하여 Si와 soda lime glass 기판 위에 ZnO 박막을 증착하였다. 기판의 온도는 비교적 저온인 130°C~150°C를 채택하였다. 증착결과 단위 cycle 당 2.72 Å이 증착되어 균일한 박막이 증착되었음이 확인되었다. 증착된 박막의 결정성을 X-ray diffraction(XRD)으로 조사해본 결과 비교적 저온에서도 (100)과 (101)방향의 성장이 우세하였다. 또 Auger electron spectroscopy(AES)로 분석해본 결과 불순물이 없는 순도 높은 박막이 성장되었음을 알 수 있었다.

주제어 : ALD, ZnO 박막

## I. 서 론

ZnO는 육방정계결정구조의 물질로서 3.37 eV의 넓은 띠틈 간격과 60 meV의 큰 exciton 결합에너지에 따른 높은 효율의 자외선발광으로 짧은 파장의 빛(녹, 청, 자외선)을 응용하는 분야에서 관심을 기울이고 있는 물질이다. 또 반도체물질 중에서 가장 높은 압전효과를 발생시키므로 압전 센서 분야에 응용이 기대되며 상대적으로 높은 투명도와 전도율을 가지므로 투명전도 박막으로도 쓰일 수 있다 [1-9]. 이와 같은 ZnO의 응용에 있어 최근의 기술동향에 부응하기 위해서는 매우 얇고 균일한 박막의 성장이 필수적일 뿐 아니라 가급적 저온에서의 공정이 요구된다. 박막 성장의 한 방법인 Atomic layer deposition(ALD)은 저온에서 매우 얇고 균일한 박막을 성장시킬 수 있다. 이 공정은 증기상태의 전구체(precursor)를 반응기에 유입시켜 기판 표면과의 반응을 통해 단원자의 화학흡착층을 만든다. 표면반응을 하지 못한 전구체들은 단지 물리적으로만 흡착되어 있으므로 퍼지(purge)기체로 제거할 수 있다. 퍼지 이후에 반응체(reactant)를 주입함으로써 기판 위에 형성되어 있는 전구체 단원자층과 반응시켜 두 번째 층을 성장시키게 된다. 이와 같은 자기제한적(self-limiting)반응을 반복적으로 실행함으로써 원자층 박막을 필요한 두께만큼 계속 적층하게 된다. ALD는 표면반응을 통해 박막을 성장시키므로 대면적의 공정이 가능할 뿐 아니라 높은 단차피복성(step coverage)을 갖는 pin-hall free한 박막을 제작할 수 있고 반응물질의 화학흡착을 이용하므로 반응물질의 열분해를 통해 박막을 증착하는 CVD에 비해 저온 공정이

가능하다는 장점이 있다. 특히 저온공정이 가능하다는 장점은 기판선택의 폭을 넓혀 유연한 소자제작을 위한 플라스틱기판을 채택할 수도 있으므로 박막분야에서 관심이 높아지고 있다 [10-14].

본 연구에서는 ALD를 이용하여 ZnO 박막을 플라스틱 기판의 적용이 가능한 150°C 이하의 저온에서 증착하였다. 박막의 단면과 결정성장 방향 및 불순물존재여부를 field emission scanning electron microscopy(FESEM)과 X-ray diffraction(XRD), Auger electron spectroscopy(AES) 등을 이용하여 분석하였다.

## II. 실험

ZnO 박막을 p-형 실리콘 기판(100)위에 ALD를 이용하여 증착하였다. 전구체는 DEZn(Diethylzinc,  $C_4H_{10}Zn$  또는  $(C_2H_5)_2Zn$ )을 사용하였으며 반응체는  $H_2O$ 를 이용하였다. DEZn의 기화를 위한 캐니스터(canister)용기의 온도는 40°C를 유지하였으며  $H_2O$ 의 캐니스터는 70°C를 유지하였다. 기판의 온도는 130°C와 140°C를 유지하였으며 기화된 전구체와 반응체의 안정적인 반응기유입을 위해 캐니스터와 반응기를 연결하는 이송로는 80°C를 유지하였다. 흡착 후 남은 전구체는 Ar을 이용하여 퍼지(purge)하였다. 한 층의 박막을 성장하기 위한 공정순서 및 반응물질 주입 시간은 DEZn, Ar,  $H_2O$ , Ar 순으로 2 초, 10 초, 2 초, 10 초를 설정하였으며 이와 같은 반복공정을 1 cycle로 정의하여 600 cycle을 증착하였다. Ar의 퍼지 시간을 10 초로 한

이유는 잔여 DEZn 전구체를 완벽히 제거하여 추후에 주입 되는 H<sub>2</sub>O과 잔여 전구체가 반응하여 박막의 순도를 저하시키는 것을 방지하기 위해서이다. 전구체와 반응물질의 주입을 위한 이송가스도 Ar을 사용하였고 주입율은 DEZn, Ar, H<sub>2</sub>O, Ar 순으로 각각 5 sccm, 20 sccm, 15 sccm, 20 sccm으로 설정하였다. 반응기의 기본압력은 0.10 Torr로 유지하였다.

Field emission scanning electron microscopy (FESEM)을 이용하여 박막표면과 단면을 관찰하였으며 X-ray diffraction(XRD)를 이용하여 결정성을 분석하였다. 박막 증착과정의 불순물 존재여부를 확인하기 위하여 Auger electron spectroscopy(AES)를 이용하여 박막성장완료 후 제작된 박막의 조성성분을 조사하였다. Zn 박막증착의 기판의존성을 알아보기 위해 추가적으로 동일한 과정의 실험을 soda lime glass기판을 이용하여 실험하였고 XRD를 이용하여 박막의 결정성을 Si 기판의 경우와 비교하였다.

### III. 실험결과 및 토의

그림 1은 p-형 Si (100)기판위에 기판온도 130°C에서 증착된 ZnO 박막의 단면과 표면 FESEM사진이다. 총 반복 cycle은 600 cycle이며 증착된 박막의 두께는 1,630 Å으로 단위 cycle 당 2.72 Å가 증착되었으며 이 결과는 B. Sang and M. Konagai [15]의 보고와 일치한다. 그리고 기판온도 150°C, DEZn 15 sccm, H<sub>2</sub>O 5 sccm의 실험조건

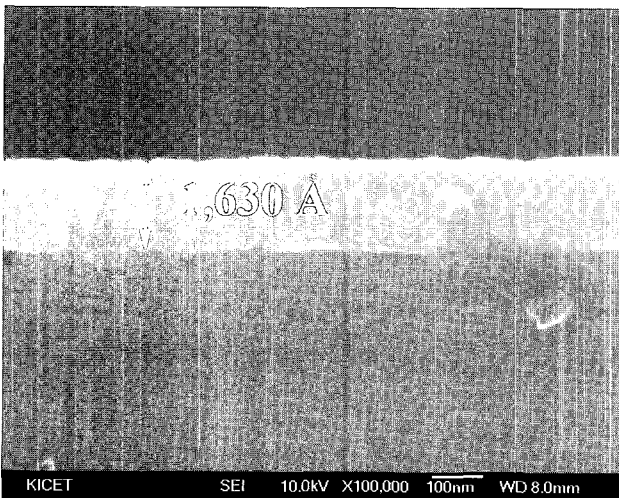


그림 1. p-형 Si (100)기판 위에 기판온도 130°C에서 증착된 ZnO 박막의 단면 FESEM사진.

에서도 단위 cycle 당 2.8 Å의 증착속도가 확인되었으므로[16] 기판온도 130°C에서의 단위 cycle 당 증착속도 역시 saturation되었음을 알 수 있다. 비교적 저온인 130°C에서 공정이 진행되었으므로 박막증착시 발생할 수 있는 열적 스트레스에 의한 박막과 기판의 박리가 관찰되지 않고 있으며 비교적 균일한 박막이 성장되어있음을 확인할 수 있다.

그림 2는 ZnO 박막의 성장방향을 알아보기 위한 XRD 그래프이다. 기판으로 사용한 Si(100)의 방향과 일치하는 (100)방향의 ZnO 박막성장이 우세함을 알 수 있으며 150°C에서 증착된 결과[16]를 추가적으로 비교하면 반응기판의 온도가 140°C~150°C일 때가 130°C일 때보다 (100)방향의 결정성이 강화됨을 보이고 있으며 비교적 저온인 140°C에서도 뚜렷한 결정성을 보이는 박막이 증착됨을 알 수 있다. 그리고 (100)방향과 (101)방향의 피크 사이에 약하게 (002)방향의 피크가 관찰되고 있는 것으로 보아 이는 불순물이 개입되지 않은 ZnO 박막이 다결정으로 성장하고 있는 것으로 보인다.

그림 3은 AES를 이용하여 박막의 깊이에 따른 조성성분을 분석한 그래프이다. Ar을 이용하여 충분히 퍼지한 결과 DEZn(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>Zn 또는 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zn)의 C가 불순물로 존재하지 않는 고순도의 박막이 증착되었음을 확인할 수 있다. 그러나 표면으로 갈수록 Zn과 O의 조성비에 있어 다소 균일성이 감소되고 있음이 관찰되는데 150°C의 조건 [16]과 비교하면 표면에서의 Zn과 O의 조성비가 약 3% 정도 감소하여

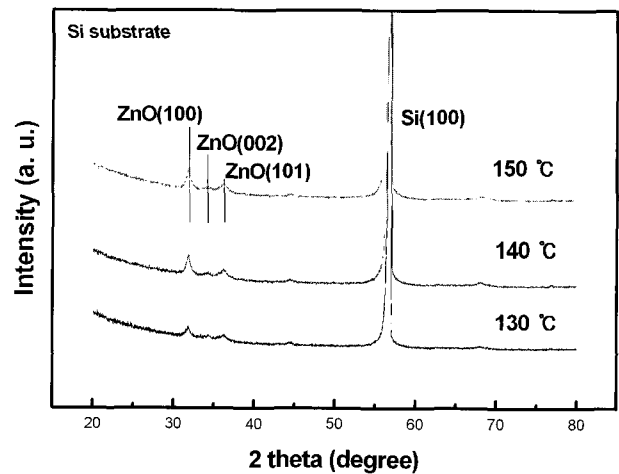


그림 2. Si 기판 위에 성장된 ZnO 박막의 XRD그래프. 반응기판의 온도가 140°C로 비교적 낮음에도 기판으로 사용한Si(100)위에 성장된 ZnO 박막의 뚜렷한 (100)방향 결정성이 보이고 있다

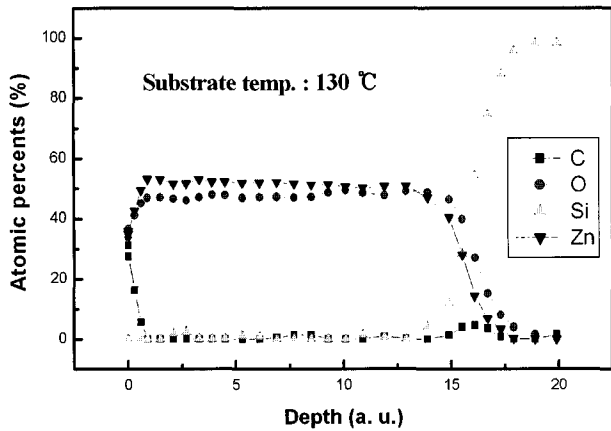


그림 3. 130 °C에서 증착된 ZnO 박막의 AES 분석. 전구체의 탄소성분이 나타나지 않고 있다.

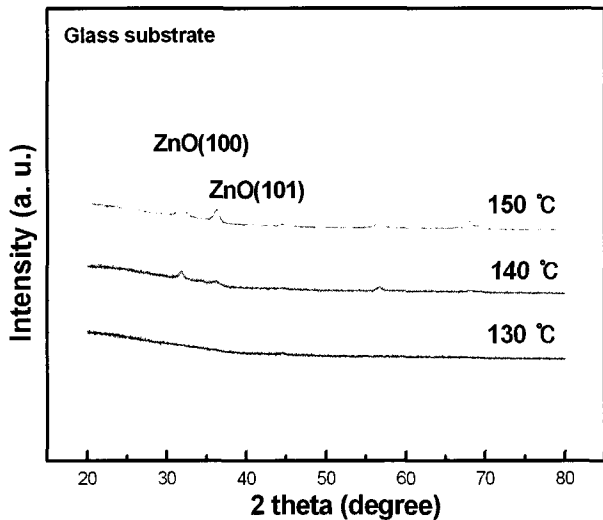


그림 4. Soda lime glass 기판 위에 성장된 ZnO 박막의 XRD 그래프. 반응기판의 온도가 150 °C일 때 뚜렷한 결정성을 보이고 있다.

기판온도의 감소에 따라 oxygen vacancy가 증가하는 것으로 보이며 이는 그림 2에서의 기판온도감소에 따른 결정성의 감소와도 일치하는 경향을 보인다.

그림 4는 반응기판을 soda lime glass로 사용하여 ZnO 박막을 성장시켰을 경우의 XRD 그래프이다. Soda lime glass의 경우도 Yamada et al.[5]가 보고한 바와 같이 (100)방향의 피크가 우세하게 나타난다. 그림 2와 비교하면 유리기판의 경우(002)방향의 피크가 보이지 않는데 ZnO의 preferred orientation이 (100)이므로 유리기판 위에서도 이 방향의 성장이 우세하지만 (002)방향의 피크는 관찰되지 않는데 이와 관련하여 Yamada et al. [5]은 기판

의 표면구조의 차이로 설명하고 있다. 동일한 실험조건에서 Si기판에 비해 박막성장의 결정성은 현저히 저하되어 있음을 알 수 있으며 150 °C의 기판온도에서 Zn 박막의 결정성이 강화되고 있음을 보이고 있다.

#### IV. 결론

Atomic Layer Deposition(ALD)을 이용하여 비교적 저온인 130 °C~150 °C의 기판온도 범위에서 ZnO 박막을 증착하였다. Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)의 결과 단위 cycle 당 2.72 Å이 증착되어 균일한 박막이 증착되었음이 확인되었다. 박막의 preferred orientation은 기판온도에 크게 의존하므로 결정성은 기판의 온도변화에 민감하게 반응하였는데 X-ray Diffraction(XRD)로 조사해본 결과 비교적 저온인 130 °C에서 증착되었음에도 결정성이 확인되었으며 Si 기판에 성장한 경우가 soda lime glass기판에 성장된 경우보다 결정성이 우수하였다. 같은 조건에서 Soda lime glass기판에서 박막을 성장시킨 경우 130 °C의 저온에서는 preferred orientation이 관찰되지 않았고 130 °C의 온도에서부터 preferred orientation이 관찰되었다. 그리고 박막의 불순물 존재 여부를 알아보기 위해 Auger Electron Spectroscopy(AES)로 조사해본 결과 불순물이 없는 순도 높은 박막이 성장되었음을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

이 연구는 서울시 산학연 협력사업(10555cooperateOrg 92862)과 2007 핵융합기술개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- [1] Y. Yan, S. B. Zhang, and S. T. Pantelides, Phys. Rev. Lett. **86**, 5723 (2001).
- [2] M. Scharrer, X. Wu, A. Yamilov, H. Cao, and P. H. Chang, Appl. Phys. Lett. **86**, 151113 (2005).

- [3] C. S. Son, S. M. Kim, Y. H. Kim, S. I. Kim, Y. T. Kim, K. H. Yoon, I. H. Choi, and H. C. Lopez, *J. Korean Phys. Soc.* **45**, S685 (2004).
- [4] B. Sang, A. Yamada and M. Konagai, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **49**, 19-26(1997).
- [5] A. Yamada, B. Sang and M. Konagai, *Applied Surface Science*, **112**, 216-222(1997).
- [6] X.B. Wang, C. Song, D.M. Li, K.W. Geng, F. Zeng, and F. Pan, *Applied Surface Science*, **253**, 1639-1643(2006).
- [7] M. Benetti, D. Cannatá, F. Di Pietrantonio, E. Verona, P. Verardi, N. Scarisoreanu, D. Matei, G. Dinescu, A. Moldovan, and M. Dinescu, *Superlattices and Microstructures*, **39**, 366-375(2006).
- [8] F. Wang, R. Liu, A. Pan, L. Cao, K. Cheng, B. Xue, G. Wang, Q. Meng, J. Li, Q. Li, et al., *Materials Letters*, **61**, 2000-2003(2007).
- [9] J. Hüpkes, B. Rech, O. Kluth, T. Repmann, B. Zwaygardt, J. Müller, R. Drese, and M. Wuttig, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **90**, 3054-3060(2006).
- [10] H. Kim and P. C. McIntyre, *J. Korean Phys. Soc.* **48**, 5 (2006).
- [11] W. Lee, Y. Choi, K. Hong, N. H. Kim, Y. Park, and J. Park, *J. Korean Phys. Soc.* **46**, L756 (2005).
- [12] B. Sang and M. Konagai, *Proc. 25th PVSC*, Washington, D.C. 1085 (1996).
- [13] Y. Du, X. Du and S.M. George, *Thin Solid Films*, **491**, 43-53(2005).
- [14] V. Sammelseg, A. Rosental, A. Tarre, L. Niinistö, K. Heiskanen, K. Ilmonen, L. -S. Johansson, and T. Uustare, *Applied Surface Science*, **134**, 78-86 (1998).
- [15] B. Sang and M. Konagai, *Proc. 25th PVSC*, Washington, D.C. 1085 (1996).
- [16] E. H. Kim, D. H. Lee, B. H. Chung, H. S. Kim, Y. Kim, and S. J. Noh, *J. Korean Phys. Soc.* **50**, *In Press* (2007).

## ZnO thin film deposition at low temperature using ALD

H. S. Kim

*Department of Applied Physics, Dankook University, Seoul 140-714*

(Received April 1, 2007)

ZnO thin films were deposited on a Si wafer and a soda lime glass using atomic layer deposition(ALD). The substrate temperature were between 130°C~ 150°C. The deposition rate of the ZnO film was measured to be 2.72 Å per cycle. The films were analyzed using field emission scanning electron microscopy(FESEM), X-ray diffractometer(XRD), and Auger electron spectroscopy(AES). Impurity-free ZnO thin films were obtained and the crystallinity was found to be dependant upon the substrate temperature.

Keyword : ZnO thin film, atomic layer deposition

\* [E-mail] ap005334@dankook.ac.kr