

ZnO₂ 박막 제조 시간의 증가에 따라 박막 입자 성장면과 입자 성장 방향에 관한 연구

정 진[†]
조선대학교물리학과

As ZnO₂ Thin Film Manufacturing Time Increases, the Thin Film Particle Growth Plane and a Study on the Direction of Particle Growth

JinJung[†]
Department of Physics, Chosun University, Gwangju

요 약

라디오 진동수 스퍼터를 이용하여 실리콘(110) 기판위에 증착시간을 60분, 120분 그리고 180을 변화시켜서 산화아연 박막을 만들었다. ZnO₂ 박막의 입자 성장면을 X선 회절 장치를 써서 분석한 결과 박막의 주 성장면 (002)면과 (103)면의 방향이 증착 시간의 영향을 많이 받았다. 전자 주사 현미경을 통하여 ZnO₂박막의 입자 성장을 관찰 한 결과 ZnO₂박막이 증착 초기에는 성장이 정체되는 인큐베이션 시간이 필요하다가 일정 시간이 지나면 다시 입자 성장이 일어나는 현상이 관찰 되었다. ZnO₂박막의 화학 분석을 한 결과는 증착 시간의 증가가 ZnO₂박막내의 산소의 양과는 변화가 없었지만 Zn의 성분에 변화가 관찰 되어서 박막의 증착 시간이 박막내의 Zn성분에는 영향을 미침을 알 수 있었다.

Abstract

A zinc oxide thin film was made by varying the deposition time on the silicon(110) substrate by using a radio frequency sputtering time of 60 minutes, 120 minutes and 180 minutes. As a result of analyzing the grain growth surface of the ZnO₂ thin film using an X-ray diffraction apparatus, the directions of the main growth plane (002) and (103) planes of the thin film were significantly affected by the deposition time. As a result of observing the particle growth of the ZnO₂ thin film through an electron scanning microscope, it was observed that in the initial stage of deposition of the ZnO₂ thin film, an incubation time was required during which growth was stagnant, and then particle growth occurred again after a certain period of time. As a result of chemical analysis of the ZnO₂ thin film, the increase in the deposition time did not change with the amount of oxygen in the ZnO₂ thin film, but a change in the composition of Zn was observed, indicating that the deposition time of the thin film had an effect on the Zn component in the thin film.

Keywords: XRD, ZnO₂, Thin Films, Oxygen Defect.

(Received March 1, 2021, Revised March 8, 2021, Accepted March 15, 2021)

1. 서 론

ZnO₂는 반도체 소자 물질로 쉽게 재작되고 박막의 우수한 소자로서의 성질 때문에 많은 연구가 이루어

지고 있다. 또한 전형적인 n형 산화물 반도체로 전기 전도성이 성질 때문에 산업체 소자의 광학 소자나 전기 소자로서의 역할을 하고 있다^[1-5]. ZnO₂ 반도체 소자와 박막의 전기적 소자로서의 응용은 박막내의 입

[†]Corresponding author : jeji@chosun.ac.kr

자 성장면과 박막내의 화학적 결합에 의하여 박막의 광전기적 특성이 달라진다^{6,7}. n형 반도체의 경우는 수송 운반자인 산소이온이 박막의 광전기적 특성을 나타내고 있으므로 입자의 크기 그리고 결합 뿐만 아니라 화학 조성이 화학 양론이 중요하다. 박막의 제조시 박막의 여러 가지 제조 조건의 변화로 인하여 단결정을 만들어 내기는 상당히 어렵다. 하지만 비정질의 박막을 제조 하더라도 정확히 성장면의 방향이나 박막의 화학적 분석을 할 수 있으면 박막의 응용 소자를 연구 하는데 상당한 도움을 줄 수 있다. Jeong 등은 산화주석과 산화티타늄, 산화알루미늄 박막의 연구에서 박막의 초기 제조 조건에 따라서 박막의 광전기적 특성이 달라진다는 것을 보고한바 있다⁸⁻¹⁰. 박막의 응용을 위해서 박막의 입자 성장면 그리고 박막의 입자의 크기 박막내의 화학 적 분석이 중요하다. 본 연구는 ZnO₂ 박막의 입자 성장면을 증착시간의 변화와 상관관계로 규명하고, 증착시간의 변화가 입자의 크기에 영향을 주는 것을 분석하고 증착시간이 박막내의 산소이온이나 아연 이온의 화학적 원자 분석에 영향을 주는가를 연구 하였다.

2. 실험 방법

본 실험은 실험실에서 주문 제작한 스퍼터 장치에 Zn타겟을 장착하고 공급된 파워를 일정하게 100 W로 고정하고, 유입되는 고순도 산소가스를 5sccm으로 일정하게 유입되도록 MFC 전자 장치를 사용하였다. 챔버내의 박막을 제조할 때 진공 상태는 10⁻⁴에서 10⁻³ torr로 일정하게 유지되도록 고진공 터보 펌프를 이용하여 산화 아연 박막을 실리콘 기판(110)면 위에 제조하였다. 이때 스퍼터 장치내의 챔버에 일정한 플라즈마가 형성이 되도록 고진공과 파워세기를 고정하여 많은 예비 실험을 한 후 박막을 제조 하였다. Si 기판의 온도는 400도 되도록 일정하게 되도록

외부에서 공급되는 전원을 100 W로 일정 하게 유지 하였다. 박막이 성장될 실리콘은 (100)면의 실리콘을 사용하였고 산화아연이 실리콘 기판위에 잘 증착이 되도록 실리콘 기판위의 불순물을 최대한 제거하기 위하여 챔버 외부에서 아세톤으로 실리콘 기판을 초음파 용기 속에서 세척하고 순수한 증류수를 이용하여 두 번째 세척하고 공기 발사 장치를 이용하여 남아 있는 불순물을 증발시킨 난 후 신속하게 실리콘 기판을 스퍼터 내의 챔버 내부로 이동하였다. 마지막으로 5분 동안 50 W의 파워를 챔버내에 공급하여 Si 기판위에 있는 불순물을 제거하는 방법을 사용하고 난후 실험을 하였다.

실험에서 실리콘 기판온도는 400°C, 유입되는 산소의 양은 분당 5 sccm, 공급하는 전력의 세기는 100 W로 고정하고 난 후 박막의 증착시간을 60, 120 그리고 180분 변화시켜 ZnO₂ 박막을 제조 하였다. 표 1은 제조된 S1, S2 그리고 S3 박막의 제조 조건이다.

3. 결과 및 논의

그림 1은 ZnO₂박막의 증착온도, 공급된파워, 유입되는 산소의양을 고정하고 증착시간을 60분, 120분 그리고 180분 변화시켜 ZnO₂ 박막을 만든 S1, S2 그리고 S3 박막의 X선 회절 분석 그래프이다. 전체적으로 박막의 결정성이 비정질 형상을 보이고 있지만 성장면 방향은 명확한 세기를 보여주고 있다.

그림 1의 X선 회절 패턴을 분석한 결과, S1, S2 그리고 S3 박막의 (100)면의 세기는 400, 250, 200으로 증착시간이 증가됨에 따라서 (100)면의 세기는 약간 감소함을 보였다. 또한 증착시간의 증가됨에 따라서 ZnO₂ 박막의 (002)면의 세기는 5000, 2000 그리고 320으로 증차시간이 증가됨에 따라서 면 피크의 세기가 급격이 감소되어서 (002)면의 변화가 박막의 증착 시간에 큰 영향을 받고 있는 것으로 관찰 되었다.

Table 1. The condition of deposition of ZnO₂ thin films.

Sample	Deposition time (min)	Deposition temperature (°C)	O flow rate (sccm)	Power (W)
S1	60	400	5	100
S2	120	400	5	100
S3	180	400	5	100

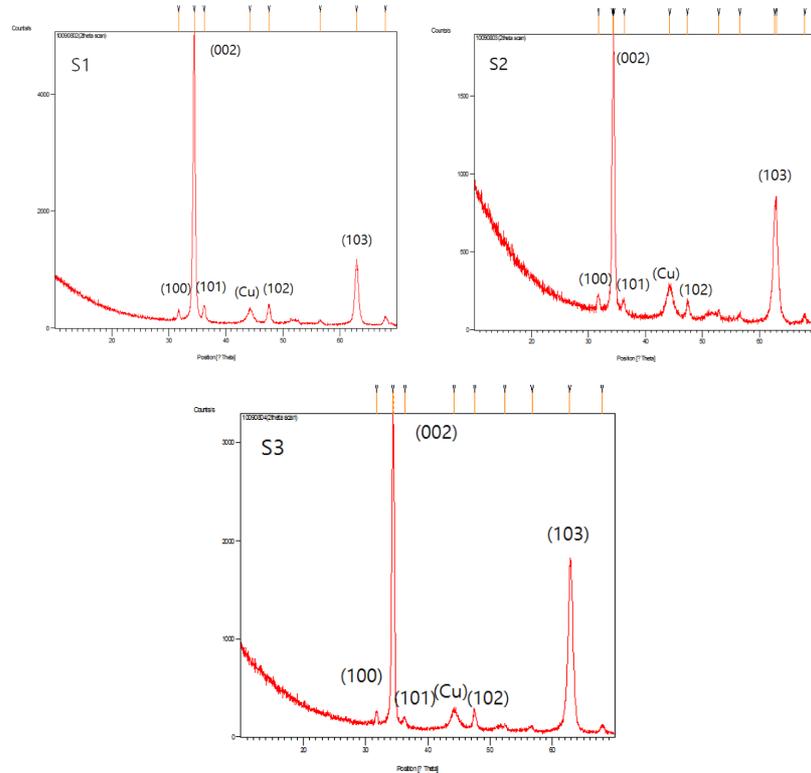


Fig. 1. X ray diffraction of S1, S2 and S3 thin films.

ZnO₂ 박막의 (101)면의 세기도 증착시간이 증가됨에 따라서 450, 250 그리고 150으로 약간 감소하는 경향성을 가졌다. ZnO₂박막의 (102)면의 경우도 성장면의 세기가 460, 230 그리고 220으로 감소하는 경향을 가졌다. ZnO₂박막의(103)면의 경우 1100, 800 그리고 180으로 성장면의 세기가 급속히 감소하여 증착시간의 증가가 박막의 X-Z평면에서 집중적으로 나타나고 있다는 것을 보여주고 있다. 박막이 증착시간이 증가됨에 따라서 결정 성장면의 성장을 관찰 한 결과 ZnO₂박막은 증착시간이 증가됨에 따라서 (002)면과 (103)면의 세기가 급격히 변화되어 주성장면의 변화가 (002)면과 (103)면 위주로 변화 되고 있는 것이 관찰 되었다. 그러나 ZnO₂박막성장에서 증착시간의 변화되더라도 (100)면 (101)면 그리고 (102)면의 세기의 변화가 거의 일어나지 않아서 박막의 증착에서 증착 시간의 변수가 특정한 면의 성장 방향에만 영향을 주고 있음이 관찰 되었다.

그림 2는 ZnO₂박막의 전자 현미경 사진이다 증착

시간이 증가됨에 따라서 평균 입자의 크기가 0.05, 0.05 그리고 0.07 μm 크기를 가졌다. 박막의 증착 시간이 커짐에 따라서 입자의 크기가 처음에는 정체 되었다가 조금 시간이 지나면 증가됨을 알 수 있다. 이는 박막의 크기의 변화는 박막의 증착시간이 60분에서 120분 정도까지는 거의 변화가 없었지만 증착 시간이 180분에서는 박막의 평균입자의 크기가 0.02 μm 의 크기가 변화되어서 박막이 성장될 때 증착 시간과 비례하여 커지는 않고 일정 시간이 지난후에 박막 성장이 이뤄진다는 것을 보여 주고 있다. Jeong등^[10]은 SnO₂ 박막 성장이 될 때 입자성장은 일정한 초기 시간인 인큐베이션 시간이 필요하다고 보고한바 있다. ZnO₂ 박막에서도 입자성장이 될 때 입자의 성장이 일정하게 증가되는게 아니라 면 성장 방향이 변화될 때 증착시간과 비례하지 않은 것으로 사료된다. 본 연구에서는 60분과 120분에서는 거의 입자 크기가 변화가 되지 않았지만 증착 시간이 120에서 180분으로 변환될 때 입자 크기가 증가되어서 박막의 성장이

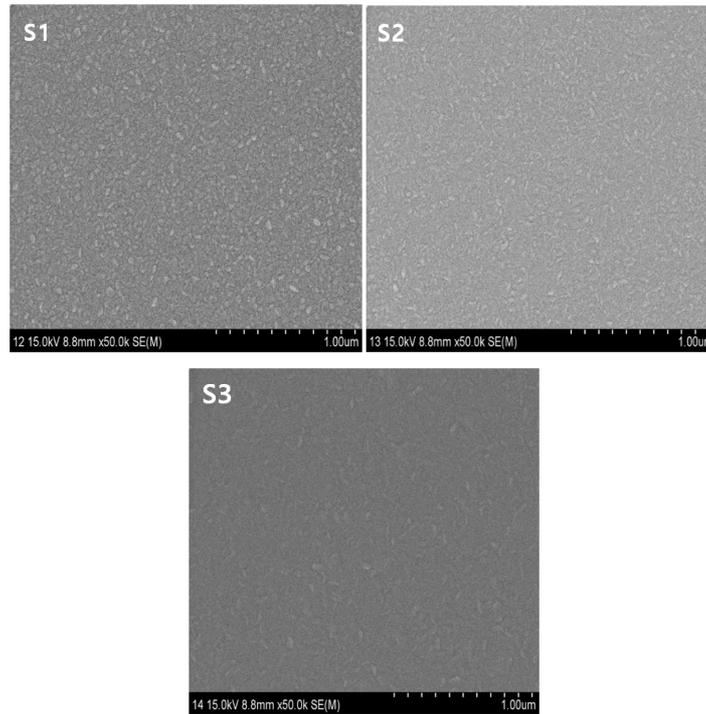


Fig. 2. SEM images of S1, S2 and S3 thin films.

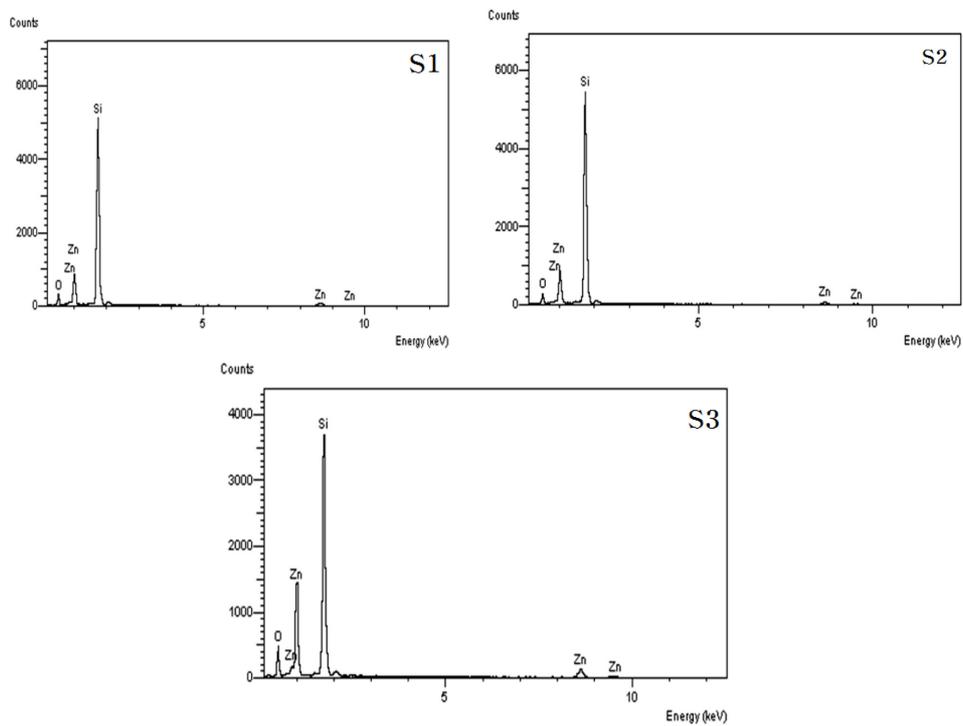


Fig. 3. EDAX of S1, S2 and S3 thin films.

일정 시간 지난후에 면 방향의 성장 변화와 관련이 됨을 알 수 있었다.

그림 3은 박막 S1, S2 그리고 S3 박막의 EDAX 그래프이다. 박막내의 산소 양은 S1시료가 380, S2 시료는 300, 그리고 S3의 시료는 500으로 변화되어서 증착시간의 증가될 때 산소량은 감소하다가 증가하는 형상을 가져서 일정한 경향성을 보이지는 않았다. 이 결과는 박막의 성장에서 증착시간이 박막내의 산소의 양의 변화에 영향을 주지 않는 것으로 보인다. 이는 Jeong등이 SnO₂ 박막의 제조 방법에서 산소의 양의 변화는 공급되는 파워세기나 증착 시간의 영향을 받지 않고 유입되는 산소의 양에 영향을 받고 있다는 결과와 일치 하고 있다^[11]. EDAX 분석 결과 1 keV의 Zn의 경우 S1이 880, S2가 1000, S3는1500으로 증착시간이 증가됨에 따라서 Zn의 양이 증가됨이 관찰되었다. 박막의 증착시간의 증가는 스퍼터 챔버내에서 발생하는 플라즈마양을 가속시키고 이로 인하여 Zn의 타겟판 에서 이온화되는 Zn⁺ 입자들의 양을 증가 시킬 것이다. 화학 양론 입장에서 보면 Zn⁺와 산소 이온들이 화학결합을 하여 ZnO의 단결정이 만든다. 하지만 챔버내의 일부 아연 이온들은 산소이온과 결합하지 못하고 Si 기판 위로 바로 떨어져서 비정질의 ZnO₂박막을 형성 하게 된다. 그림 1의 X선 회절 패턴을 보면 박막이 비정질의 성질을 보여 주고 있어서 EDAX의 결과와 잘 일치 하고 있다.

4. 결 론

ZnO₂ 박막을 박막의 증착 시간의 증가에 따라서 연구한 결과, 박막의 증착 시간이 박막의 주 성장면 (002)면과 (103)면에 성장의 변화에 영향을 미치고 있었다. ZnO₂ 박막내의 화학 분석을 통하여 관찰한 결과, 증착 시간의 변화가 박막의 비정질상을 만들어서 화학양론을 만족하지 못한 아연(Zn) 이온의 조성의 변화가 관찰되었다. 박막의 성장에서 성장 방향면의 변화와 화학적 조성변화는 입자의 크기 입자의 모양 그리고 화학적 결합 등을 결정하므로 ZnO₂ 박막내의 광전기적 특성을 변화 시킬 것이다. 박막의 응용된 전

기소자나 광학적 센서 소자로서의 이용을 위해서는 박막의 광전기적 변수인 박막의 형상, 입자의 크기, 성장면 변화 그리고 화학적 결합등이 매우 중요하다. 본 연구에서 제시된 증착 시간의 변수는 박막의 성장면의 변화와 화학적 결합을 나타내어서 산화물을 연구하는 연구자들에게 도움을 줄 것으로 사료된다.

Acknowledgements

This work was supported by research fund from Chosun University, 2019.

References

- [1] D. K. Hwang, H. S. Kim, J. H. Lim, J. Y. Oh, J. H. Yang, S. J. Park, K. K. Kim, D. C. Look and Y. S. Park, Appl. Phys. Lett. vol. 86, pp. 151917, 2005.
- [2] X.-T. Hao, L.-W. Tan, K.-S. Ong and F. Zhu, J. Cryst. Growth, vol. 44, pp 287, 2006.
- [3] H. Mondragon-Suarez, A. Maldonado, M. de la L. Olvera, A. Reyes, R. Castaneda-Perez, G. Torres-Delgado and R. Asomoza, Appl. Surf. Sci. vol. 193, pp. 52, 2002.
- [4] G. K. Paul, S. Bandyopadhyay, S. K. Sen, and S. Sen, Mater. Chem. Phys. vol. 79, pp. 71, 2003.
- [5] Y. Yang, Q. Huang, A. W. Metz, S. Jin, J. Ni, L. Wang, T. J. Marks, Mater. Rec. Soc. Symp. Proc. 871E 19, 14.1, 2005.
- [6] R. K. Gupta, K. Ghosh, R. Patel, S. R. Mishra, P. K. Kahol, Curr. Appl. Phys. vol. 9, pp. 673, 2009.
- [7] K. R. Murali, A. Kalaivanan, S. Perumal, N. Neelakanda Pillai, J. Aloys. Compd. 503, 350K.R, 2010.
- [8] J. Jeong, Journal of Scanning, 4592913, pp. 1013-1017, 2018.
- [9] B. J. Lee and J. Jeong, Journal of Spectroscopy, 5127348, pp. 1-6, 2016.
- [10] J. Jeong, S.P. Choi, K.J. Hong, Y.T. O, H.J. Song, J.B. Koo, I.H. Lee, J.S. Park, D.C. Shin, Materials Science and Engineering B. vol. 110, pp. 240-242, 2004.
- [11] S. Min and J. Jeong, Materials Science and Engineering B, vol. 110, pp 240-242, 2004.