

PECVD를 이용한 ZnO 박막 증착시 증착 변수가 증착속도 및 결정 구조에 미치는 영향

김 영 진 · 김 형 준*

경기대학교 재료공학과

*서울대학교 무기재료공학과

The Effects of Deposition Conditions on Deposition Rate and Crystallinity of ZnO Thin Films Deposited by PECVD

Young-Jin Kim and Hyeong-Joon Kim*

Dept. of Inorgn. Mat. Eng., Kyonggi University, Suwon 440-760, Korea

*Dept. of Inorgn. Mat. Eng., Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

초 록 플라즈마 CVD (PECVD) 장치로 금속유기물인 Diethylzinc와 N_2O 를 합성하여 $300^\circ C$ 이하의 낮은 기판 온도에서 ZnO 박막을 증착하여, 증착변수가 박막의 증착속도 및 결정구조에 미치는 영향을 알아 보았다. 기판 온도 $150^\circ C$ 에서부터 이미 결정화된 ZnO 박막의 증착이 가능했으며, $200^\circ C$ 이상에서 X-ray rocking curve 분석 결과, 표준편차값(σ)이 6° 미만의 c축 배향성이 뛰어난 ZnO 박막이 유리 기판위에 증착되었다. 기판온도와 인가된 rf전력에 의한 증착속도의 변화 양상은 매우 다양하였으며, 특히 결정화에 따른 증착속도 변화의 전이점이 관찰되었다. 200W와 250W의 rf 전력에서 증착된 박막의 경우 활성화 에너지는 각각 3.1 KJ/mol과 1.9 KJ/mol이었다.

Abstract ZnO thin films were deposited using Diethylzinc and N_2O gas by plasma enhanced CVD (PECVD) at low substrate temperatures below $300^\circ C$. The effect of deposition parameters on the growth rate and the structural properties was determined at various deposition conditions. Crystallized ZnO thin films were successfully deposited even at $150^\circ C$ of substrate temperature. Above $200^\circ C$, c-axis oriented ZnO thin films, of which a standard deviation of X-ray rocking curve was less than 6° , were deposited on glass substrates. The variation of deposition rate showed different trends depending on substrate temperature and rf-input power. According to the deposition rate behavior as a function of substrate temperature, the transition points were observed resulting from crystallization of ZnO thin films. The activation energies for the deposition of ZnO thin films were 3.1KJ/mol and 1.9KJ/mol for the rf powers of 200W and 250W, respectively.

1. 서 론

ZnO는 wurtzite의 결정구조를 가지며 에너지 금지대 폭 (band gap)이 3.2 eV인 II-VI족 n-형 화합물 반도체로서 c축 방향으로의 압전성이 크며, 광투광성이 좋은 다양한 특성을 갖는 재료로서, 그 광범위한 응용성은 이미 널리 알려져 있다. 따라서 최근까지 ZnO 박막이 갖는 이러한 특성을 이용해 소자 제작 및 물성 연구가 많이 진행되고 있다. 특히 유리기판위에서도 c축 배향막의 성장이 가능하

여 저가격의 표면탄성파소자 제작에 ZnO는 중요한 역할을 하고 있다. 그 밖에도 적외선에서 가시광선까지의 영역에서 투명하고, 적절한 도핑을 하였을 경우에는 전기전도성이 크므로 태양전지의 투명전극으로도 사용이 가능하다. 또한 반도체를 이용한 가스센서에도 널리 이용되고 있다.

ZnO 박막 제조 방법으로는 스퍼터링, ion plating¹⁾, 이온빔 증착²⁾, spray pyrolysis³⁻⁵⁾ 화학증착법(Cheical Vapor Deposition, CVD)등이 있다. 이 중에서 현재 가장 많이 사용되는

대표적인 방법이 스퍼터링과 CVD이다.

종래의 상압 CVD인 경우 기판을 800°C 이상 가열해야 되기 때문에 주로 스퍼터링 방법이 이용되어 왔으며, 현재까지도 이 방법의 많은 연구 결과가 보고되고 있다. 그러나 스퍼터링 방법은 CVD보다 증착 속도가 느리고, 전자들이 증착막에 충돌하면서, 많은 결함이 생겨서 정밀소자 등에 적합치 않은 단점이 있다⁵⁾. 따라서 스퍼터링에서 생기는 결함을 피하고 저온(350°C-500°C)에서 공정을 하기 위해 연구되기 시작한 것이 금속유기물(Metalorganic)을 사용한 금속유기물CVD(MOCVD) 방법이다⁶⁻¹²⁾.

본 연구에서는 플라즈마 화학기상증착법(PECVD)장치로 금속유기물인 Diethylzinc와 N₂O 가스를 합성하여 ZnO 박막을 유리 와 실리콘 기판위에 증착하여 기판 온도, rf전력, 가스유량이 증착속도와 결정방향에 미치는 영향을 알아 보았다.

2. 실험 방법

실험에 사용한 Zn 재료는 Alfa Chemical사의 DEZ [Diethylzinc, (C₂H₅)₂Zn]이고, 산화제로는 N₂O(Air Product, 99.999%)를, 전송가스로는 Ar(한국특수가스, 99.999%)을 사용하였다. 기판으로는 p-Si(100) 웨이퍼, Corning 7059 glass, c-plane 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°C이하의 저온에서 증기화시켜야 하며, 증기압 조절이 어려운 단점이 있기 때문이다.

실험 장비는 ANELVA사의 PED-301이며 개략도는 Fig. 1과 같고, 전극의 크기는 지름이 20cm이며, rf 주파수는 13.56MHz이다. 사용온도는 100°C에 300°C까지 50°C 간격으로 변화시켰고, rf 전력(power density)은 50W (0.16W/cm²)에서 250W (0.80W/cm²)까지 50W 간격으로 변화시켰다.

DEZ 실린더는 증기압을 낮추기 위해 ice bath에 넣어 거의 0°C가 유지되게 하여 5mmHg 정도의 일정한 증기압을 갖도록 하였다.

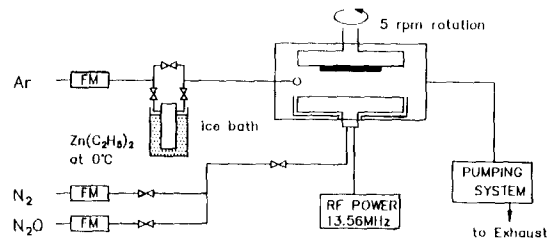


Fig. 1 Schematic diagram of the PECVD system.

X-선 회절 분석은 일본 Rigaku사의 X-선 회절분석기(XRD)를 사용하였으며, X-선은 CuK α 선으로, 파장은 1.5405 Å이다. 2 θ 는 25-40°까지 측정했으며, 이는 ZnO의 주 피크인 (101), (002), (100) 피크가 나오는 범위이다.

c축 배향된 ZnO 박막의 기판에 대한 수직도를 측정하기 위하여 X ray rocking curve를 사용하였다. 이 수직도는 ZnO 박막을 압전 재료로 사용하기 위한 중요한 변수 중의 하나이다. 측정방법은, (002) 피크가 나오는 34.4°에 2 θ 를 고정시키고, θ 를 0에서 35°까지 회전시키는 것으로 보통 그 커브는 Gaussian분포 모양을 갖게 된다. 따라서 이 커브의 표준편차(σ)를 측정함으로써 박막의 c축 방향이 기판에 어느 정도 수직도를 갖는가 판단할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

온도와 rf 전력에 따른 ZnO/유리의 X-회절 분석 결과는 Fig. 2와 같다. 이 경우 결정질 ZnO의 (002)피크와(101)피크가 2 θ =34.4°와 36.3°에서 각각 나타난다 ZnO/Si의 경우도 Fig. 2와 같은 경향성을 갖고 있었다. 각 피크의 높이가 증착 변수에 관계없이 임의적으로 나타나는 것은 각 시편의 두께가 일정하지 못하기 때문이다. 동일 전력에서 온도 변화에 따른 분석 결과를 보면 50W, 100W, 150W의 경우에는 150°C이하에서 비정질 ZnO막이 생기다가 200°C부터 결정질 ZnO가 증착되기 시작하며, 200W, 250W의 경우에는 150°C부터 ZnO피크가 나타나기 시작한다. 결정성장 방향을 보면, rf 전력 50W, 100W로 200°C에서 성장된 ZnO 박막은 (002) 피크와 (101) 피크가 함께 나타나지만, 250°C 이상에서는

(101) 피크가 미약하게 나타난다. 150W, 200W에서는 150°C에서 부터 (002) 피크가 단독으로 혹은 (101) 피크에 비해 매우 크게 나타나고 있다. 또한 일정 온도에서 rf 전력의 영향을 보면, 150°C에서 50-150W 사이는 비정질 ZnO 박막이 입혀졌으나, 200W-250W에서는 rf 전력의 증가로 인해 결정질 박막이 성장되었다. 금속유기물을 사용한 PECVD 경우 ZnO 박막의 결정성과 배향성에는 기판 온도 뿐만 아니라 rf 전력도 크게 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

이와 같은 결과는 S.K. Ghandhi⁸⁾, F.T.J. Smith⁹⁾ 그리고 C.K. Lau¹⁰⁾이 상압 CVD (APCVD)와 저압 CVD(LPCVD)를 사용하여 c축 배향막을 성장시킨 온도보다 낮은 온도에서 PECVD로 c축 배향된 ZnO 박막을 성장시킬 수 있다는 사실을 보여주고 있다. PECVD 장비를 이용함으로써, 특히 rf 전력을 가함으로써 APCVD나 LPCVD보다 훨씬 낮은 온도인 150°C에서도 결정질 ZnO 박막의 증착이 가능했으며, 특히 200°C 정도에서도 c축 배향성이 뛰어난 박막을 얻을 수 있었다. 이는 rf 전력에 의해 발생된 glow discharge로 인한 비평형상태가 비활성물질들로 하여금 저온에서도 활성화 되도록 바뀌춤으로써 저온공정이 가능해진 것이다. 특히 낮은 기판 온도에서는 이 플라즈마로부터 기판 표면의 원자들로 하여금 안정된 위치로 이동할 수 있도록 여분의 에너지를 공급받기 때문에 c축 배향막을 얻을 수가 있었다.

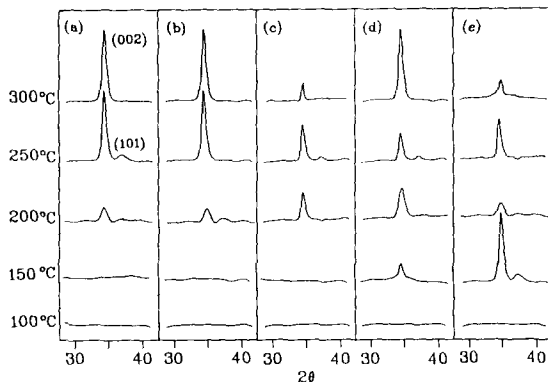


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of ZnO films deposited on glass as a function of temperature at the different input rf powers of (a) 50W, (b) 100W, (c) 150W, (d) 200W and (e) 250W.

Fig. 3과 4는 증착 온도와 rf 전력의 변화에 따라 각각 측정된 σ 값이다. 증착 온도 150°C에서는 σ 의 값이 7° 정도로 매우 큰 값을 보여주고 있다. 따라서 이 증착 온도에서 증착된 ZnO 박막은 c축 배향성이 나쁘고 결정성이 우수하지 못하다. 그러나 증착 온도가 올라감에 따라 σ 의 값이 점점 감소하게 되는데 이는 증착 온도가 증가함에 따라 ZnO 결정의 c축 배향성이 더 나아진다는 사실을 보여준다. 반면에 X-ray rocking curve의 σ 값에 미치는 rf 전력의 영향은 Fig. 4에서와 같이 rf 전력의 증가에 따라 감소하게 되나, 100-200W에서 거의 변화가 없이 최소치를 보이고 250W에서 다시 증가하는 양상을 보여주고 있다. 이와 같은 증가 현상은 기상의 동종핵생성에 의한 결정성 퇴화나 높은 에너지를 갖는 이온과의 충돌에 의한 표면의 손상 때문이라 보여진다.

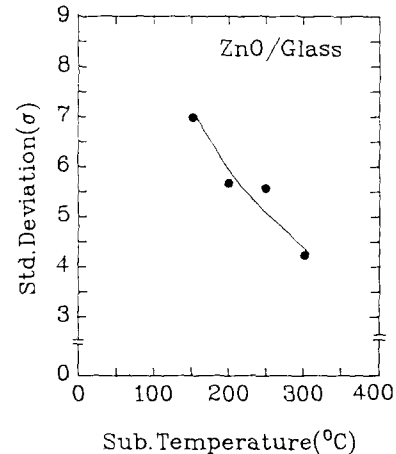


Fig. 3. Standard deviation (σ) of X-ray rocking curve of (002) peak of ZnO thin film on glass as a function of substrate temperature at the constant rf power of 200W.

이상의 두 결과에서 보면 기판 온도에 따른 결정성의 변화는 매우 민감하지만, rf 전력의 증가에 따른 변화를 보면 100-200W 사이에서는 거의 변화가 없는 것으로 보아 rf 전력 보다는 기판의 온도가 기판 표면에서의 원자의 이동에 더 민감하게 기여함을 알 수 있다.

M. Minakata et al.¹³⁾에 의하면 ZnO 박막의 X-ray rocking curve의 표준편차(σ)가 6° 이

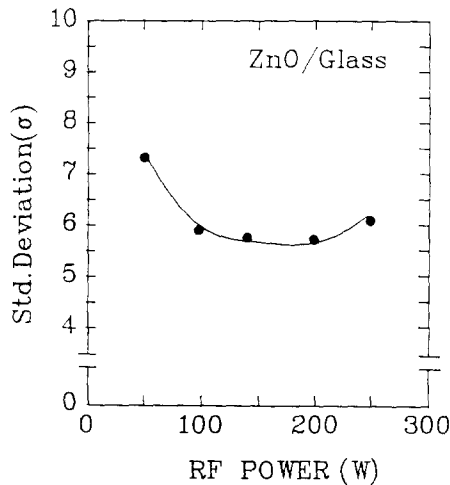


Fig. 4. Standard deviation (σ) of X-ray rocking curve of (002) peak of ZnO thin film on glass as a function of input power at the substrate temperature of 200°C.

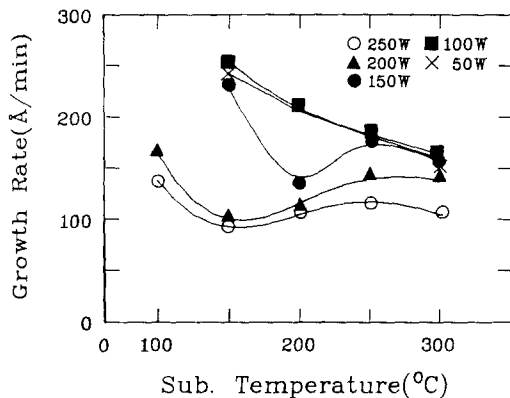


Fig. 5. The growth rate of ZnO thin films on p-Si (100) as a function of substrate temperature at the different rf powers.

하이면 ZnO 박막을 SAW 소자에 사용할 수 있다고 보고되어 있다. 따라서 본 실험에서 corining 7059 유리 기판위에서 제작된 ZnO 박막의 경우, Fig. 3에서와 같이 200°C 이상인 경우 6° 이하이므로 압전 박막으로 응용에 적절한 것으로 판단된다.

Fig. 5는 기판온도에 따른 ZnO 박막의 증착속도를 보여주고 있다. 온도에 따른 증착속도의 변화는 낮은 rf 전력 영역(50W와 100W), 중간 rf 전력 영역(150W), 높은 rf 전력 영역(200W와 250W)의 세부분으로 구분된다. 첫째, 높은 rf 전력 영역의 경우 100

°에서 비정질 상태로 증착되었지만 ZnO 박막이 결정화되어지는 150°C에서는 증착속도가 감소하는데 이는 증착 박막의 치밀화에 의한 것으로 판단된다. 그러나 150°C 이상에서는 증착속도가 다시 증가하는 전이점을 갖게 되는데, 이는 이미 치밀화가 끝난 상태에서 증착온도가 증가함에 따라 화학적 반응 속도가 빨라져서 증착속도가 증가하는 것으로 간주할 수 있다. 250°C 이상에서는 증착속도의 증가가 둔화되는데, 이는 고온에 의한 표면 반응성이 커져 자체적인 증착기구가 확산 지배 영역으로 들어갔기 때문이다. 이는 Fig. 6의 기판 온도 300°C, rf 전력 250W에서, Ar 유량비에 따른 증착속도의 변화로부터 입증할 수 있는데 Ar의 증가에 따라서 증착속도는 비례적으로 증가하므로 이 증착 조건하에서는 증착기구가 확산 지배 영역에 있음을 알 수 있다. 즉, 고온에 의해 기판 표면에서의 반응가스의 합성이 활발히 일어나기 때문에 증착속도는 표면에서의 반응 속도에 의존하지 않고, 기판에도달하는 가스량의 증가에 따라 비례적으로 증가하는 것이다. 두번째 중간 rf 전력 영역(150W)의 경우는 앞의 경우와 유사하지만, 증착속도가 감소하다가 증가하는 전이점이 좀더 높은 온도로 이동되어 있다. 앞서 설명한 바와 같이 전이점에서는 비정질 박막의 증착이 중단되고 결정질 박막이 생성되는 온도이다.

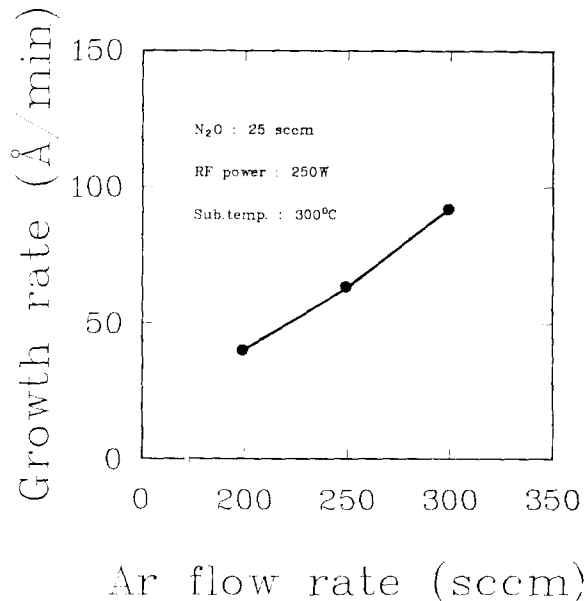


Fig. 6. Growth rate as a function of Ar flow rate

따라서 이 경우에 전이점의 상승은 앞의 경우보다 낮은 rf 인가전력 때문에 일어난 현상이다. 낮은 rf 전력으로 인해 비정질에서 결정질로 변하는 전이점이 200°C로 높아졌을 뿐이다. 세번째, 낮은 전력 영역(50W와 100W)의 경우는 양상이 앞의 두 경우와 달라져서, 비정질 막이 형성되는 150°C에서부터 온도의 증가에 따라서 증착 속도가 계속 감소하고 있다. 그 이유는 낮은 rf 전력하에서 증착된 박막은 결정성장 및 치밀화를 위한 에너지가 rf전력에 의한 플라즈마 에너지만으로는 충분하지 않기 때문에 조직의 치밀화가 온도 증가에 따라 일어나게 된다. 따라서 낮은 rf 전력하에서는 상전이 현상이 발생하더라도 증착속도의 지속적인 감소가 일어난다. 결국 온도에 따른 증착 속도는 비정질에서 치밀하게 결정화되는 상전이 점까지 증착 속도의 감소 현상을 보이게 된다. 이와 유사한 현상은 F.T.J. Smith⁹⁾와 P. Souletie⁶⁾의 실험에서도 보여지고 있다. 본 실험에서는 비정질에서 결정질로 바뀌는 전이점에서 치밀화에 의해서 증착 속도가 감소하다가 증가하고 있지만, 이들의 경우에는 기판 온도의 변화에 따라 결정 성장 방향이 바뀌면서 증착 속도가 변한다고 보고하고 있다. 전자의 경우는 375°C에서 본 실험에서 관찰된 것과 같은 증착속도의 전이점을 갖는데 이 온도 이하에서 (101)과(002)면이 성장하고, 이상에서는 (002)면만이 성장하기 때문이라고 보고하고 있으며, 이와같은 현상은 온도에 따른 증착 기구의 차이때문이라고 설명하고 있다. 후자의 경우는 DMZ와 H₂, Tetrahydrofuran을 사용하여 (002) 사파이어 기판상에 ZnO막을 온도에 따라 증착한 결과 350°C까지는 (002), (101)면이 나타나고 350°C 이상에서는 (002)면만 나타나게 되는데, 이 점에서 상변이에 의한 증착속도의 감소 현상이 보인다. 그 후 온도의 증가에 따라 계속 증가하며 이를 반응속도지배 증착 기구로 설명하고 있다.

한편 세 경우 모두 300°C에서는 공히 증착 속도가 포화되고 있는데 이는 고온에 의한 확산지배영역이라고 볼 수 있다.

Fig. 7은 rf 전력이 200W와 250W에서의 증착속도를 온도 역수로 Arrhenius plot을 한 것이다. 이 결과 각각의 경우 활성화 에너지

ΔE 는 3.1KJ/mol, 1.9KJ/mol이 되었다. APCVD나 LPCVD(30-67 KJ/mol)로 증착된 ZnO 박막의 활성화 에너지^{6,10,11)}보다 본 실험에 사용한 PECVD의 활성화에너지가 월등히 낮은 값을 갖음을 알 수 있는데, 이는 PECVD에서는 APCVD나 LPCVD보다 rf 전력에 의한 플라즈마 에너지가 활성화 에너지를 낮추었기 때문이다. 또한, M. Shimizu의 PECVD 결과는 rf 전력을 110W로 인가한 것으로, 본 실험(200W)과 비교해보면 rf 전력의 증가에 따라 활성화 에너지가 낮아지고 있음을 추측할 수 있다.

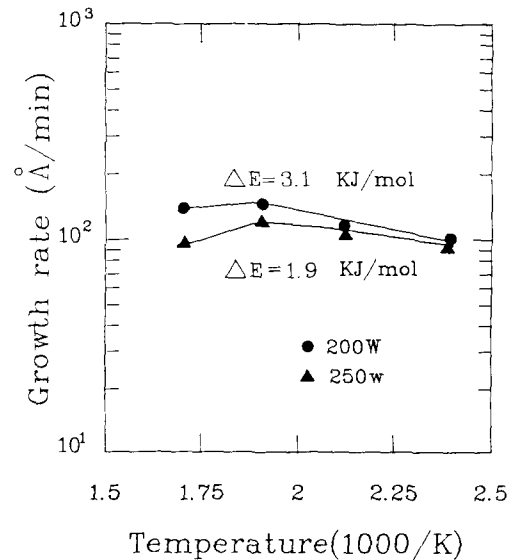


Fig. 7. The Arrhenius plot of growth rate as a function of temperature at the rf powers of 200W and 250W.

Fig. 8은 rf 전력에 따른 증착속도 변화로, 150°C, 200°C에서는 150W와 200W 사이에서 급격한 속도감소가 있는데, 이는 전술한 바와 같이 비정질박막에서 rf 전력의 증가에 따라 결정질 박막으로 상전이가 생기면서 일어나는 치밀화 때문이다. 그러나 각각의 비정질 영역이나 결정질 영역에서는 rf 전력에 따른 증착속도의 변화가 거의 없으며, 이는 고온 영역인 250°C와 300°C에서도 같은 경향을 보인다. 다만 고온 영역의 경우 250W에서의 감소현상은 동종핵생성반응 때문으로 추정되는데, 이와 같은 현상은 ZnO의 분말이 증착 중 챔버내에 하얀 입자들이 벽과 rough 밸브 쪽에

생기는 것으로 확인할 수 있었으며, 이 입자들을 모아 X-ray 분석한 결과, 완전한 ZnO의 (002)와 (101) 피크를 볼 수 있었다.

이 결과로 보아 rf 전력은 주로 반응종(active species)의 생성에 크게 기여하고, 표면에서의 흡착, 탈착, 원자의 이동 및 박막의 치밀화에서는 기판 온도가 더 중요한 변수로 작용함을 알 수 있었다.

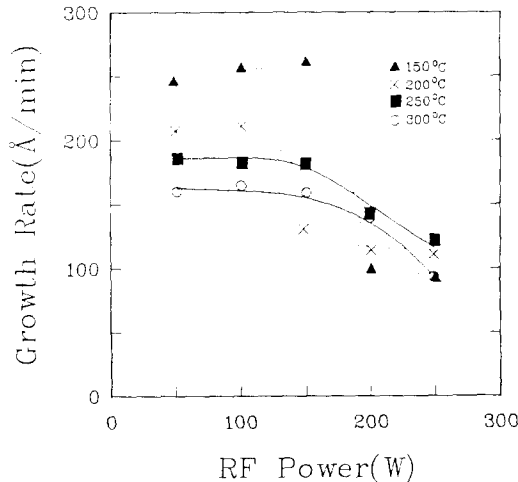


Fig. 8. The growth rate of ZnO thin films on p-Si (100) as a function of rf input power at the different substrate temperature.

Fig. 9는 기판 온도 200°C, rf전력 200W에서 N₂O의 증가에 따른 증착속도의 변화로 30sccm까지는 증가하다가 그 이후 다시 감소

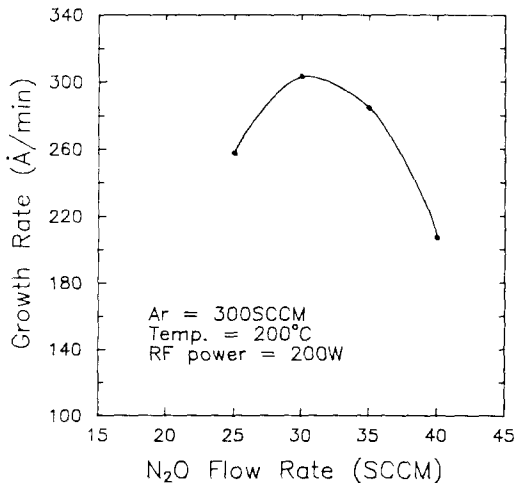


Fig. 9. Growth rate as a function of N₂O flow rate.

하고 있다. 이는 어느 이상의 산화제가 유입될 때 기판위의 ZnO 박막이 이를 흡착하여 증착 속도의 감소를 갖고 온 것이며, 이는 C. K. Lau^[11]의 결과와 일치하고 있다.

4. 결 론

Diethylzinc와 N₂O 가스를 PECVD로 합성하여 200°C 정도의 낮은 온도에서 c-축 배향성을 갖는 ZnO 박막의 성장이 가능하였다. 이러한 저온 공정이 가능한 이유는 PECVD 장치의 플라즈마 에너지가 저온에서는 활성화되기 어려운 반응종을 활성화시킬 수 있는 에너지를 공급하였기 때문이다. 따라서 특히 낮은 온도에서는 rf전력이 반응종 생성에 크게 기여하여 결정 구조 및 박막의 증착 속도에 미치는 영향이 두드러지게 나타나고 있었다. 그러나 200W 이상의 높은 rf 전력하에서는 오히려 동종핵생성에 의해서 c-축 배향성이 떨어지고 증착속도를 둔화시키는 경향을 보이고 있었다. 기판온도에 의한 박막 증착속도의 변화를 보면 결정화에 따른 전이점을 갖고 있는데, 기판온도는 기판 표면에서의 흡착, 탈착, 원자의 이동 및 박막의 치밀화에 큰 영향을 미친다. 전체적인 성장 기구는 표면반응 지배 영역에 속하며, rf전력의 인가로 인해서 활성화 에너지가 낮아졌음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 町田光三, 涉谷正信, 村山洋一, 電子 通信學會 論文誌(C), J63-C, 382(1980).
2. T. Tagaki and I. Yamada, J. Cryst. Growth, 45, 318(1978).
3. J.A. Aranovich and D. Golmayo., J. Appl. Phys., 51(8), 4260 (1980).
4. J.A. Aranovchi, A.D. Ortiz and R.H. Bube, J. Vac. Sci. Technol., 16(4), 994(1979).
5. P. Wu, Y.M. Gao, J. Baglio and R. Kershaw, Mat. Res. Bull., 24, 905(1989).
6. P. Souletie and B. W. Wessels, J. Mater. Res., 3(4), 740(1988).
7. P.J. Wright, R.J.M. Griffith and B. Cockayne, J. Cryst. Growth, 66, 26(1984).
8. S.K. Ghandhi and R.J. Field, Appl. Phys. Lett., 37(5), 449(1980).
9. F.T.J. Smith, Appl. Phys. Lett., 43(12),

- 1108(1983).
10. C.K. Lau, S.K. Tiku and K.M.Lakin, J. Electrochem. Soc., 127(8), 1843(1980).
 11. A.P. Roth and D.F. Williams, J. Electrochem. Soc., 128, 2864(1981).
 12. M. Shimizu, Y. Matasueda, T. Shiosaki, J. Cryst. Growth, 71, 209, (1985).
 13. M. Minakata, N. Chubachi, Y. Kikuchi, 電子通信學會技術研究報告, US73-37, 25 (1974).