

ZnO 박막 성장을 위한 Zn 전구체와 Si (001) 표면과의 초기 반응

김대희 · 이가원* · 김영철†

한국기술교육대학교 신소재공학과, *충남대학교 전자공학과

Initial Reaction of Zn Precursors with Si (001) Surface for ZnO Thin-Film Growth

Dae-Hee Kim, Ga-Won Lee* and Yeong-Cheol Kim†

Department of Materials Engineering, Korea University of Technology and Education, Cheonan, 330-708, Korea

*Department of Electronics Engineering, Chungnam National University, Daejeon, 305-764, Korea

(2010년 7월 23일 접수 : 2010년 8월 21일 최종수정 : 2010년 8월 21일 채택)

Abstract We studied the initial reaction mechanism of Zn precursors, namely, *di*-methylzinc ($Zn(CH_3)_2$, DMZ) and *di*-ethylzinc ($Zn(C_2H_5)_2$, DEZ), for zinc oxide thin-film growth on a Si (001) surface using density functional theory. We calculated the migration and reaction energy barriers for DMZ and DEZ on a fully hydroxylized Si (001) surface. The Zn atom of DMZ or DEZ was adsorbed on an O atom of a hydroxyl (-OH) due to the lone pair electrons of the O atom on the Si (001) surface. The adsorbed DMZ or DEZ migrated to all available surface sites, and rotated on the O atom with low energy barriers in the range of 0.00-0.13 eV. We considered the DMZ or DEZ reaction at all available surface sites. The rotated and migrated DMZs reacted with the nearest -OH to produce a *uni*-methylzinc (-ZnCH₃, UMZ) group and methane (CH₄) with energy barriers in the range of 0.53-0.78 eV. In the case of the DEZs, smaller energy barriers in the range of 0.21-0.35 eV were needed for its reaction to produce a *uni*-ethylzinc (-ZnC₂H₅, UEZ) group and ethane (C₂H₆). Therefore, DEZ is preferred to DMZ due to its lower energy barrier for the surface reaction.

Key words ZnO, ALD, Zn precursor, density functional theory.

1. 서 론

대표적인 투명 전도 산화물(transparent conducting oxide, TCO)인 산화 아연 (ZnO)은 상온에서 3.37 eV의 넓은 밴드갭 (band-gap)과 60 meV의 큰 엑시톤 결합 에너지 (exciton binding energy)를 갖는 II-VI 족 화합물이다.¹⁾ 이런 장점을 이용하여 ZnO는 가스 센서(gas sensor), 변환기(transducer), 히터(heater), 서리 제거 장치(defroster), 태양 전지(solar cell), 희석된 자기 반도체(diluted magnetic semiconductor), 전자 소자(electronic device), 광전자 소자(optoelectronic device), 발광 다이오드(light emitting diode, LED), 표면 음파 소자(surface acoustic wave device, SAW), 투명 전극(transparent electrode)으로의 다양한 응용을 갖는 물질이다.²⁻⁹⁾ 최근에는 저온 성장, 높은 전계 효과 이동도(field effect mobility, 0.2-40 cm²/Vs), 우수한 on-off 비율(10³-10⁶), 높은 가시광 파장 투명도 등이 요구

되는 투명 박막 트랜지스터(transparent thin-film transistor, TTFT)에 ZnO를 이용하는 연구가 진행되고 있다.¹⁰⁻¹²⁾

ZnO 박막을 형성하기 위한 방법으로 스퍼터링(sputtering)과 펄스 레이저 증착법(pulsed laser deposition, PLD)과 같은 물리 기상 증착법(physical vapor deposition, PVD)이 사용되어 왔다.^{12,13)} 하지만, 최근에는 정확한 두께 조절과 우수한 표면 균일성 등의 장점을 갖는 원자층 증착법(atomic layer deposition ALD)을 이용하여 ZnO가 증착되고 있다.¹⁴⁻¹⁸⁾ 특히, 박막 트랜지스터(thin-film transistor, TFT)의 활성화 채널층(active channel layer) 형성을 위하여 저온 박막 공정이 요구되어 ALD 기술이 더욱 중요해지고 있다.

ALD 기술을 이용한 ZnO 박막 형성에는 *di*-methylzinc ($Zn(CH_3)_2$, DMZ)와 *di*-ethylzinc ($Zn(C_2H_5)_2$, DEZ)와 같은 Zn 전구체(precursor)가 사용되고 있다.¹⁸⁻²¹⁾ 하지만 Zn 전구체 자체에 대한 계산 연구는 진행되어 왔으나²²⁻²⁴⁾ 전구체와 Si (001) 기판과의 표면 반응에 대한 계산 연구는 Ren²⁵⁾과 Dong 등²⁶⁾의 보고를 제외하고는 거의 진행된 것이 없다. 그들은 DEZ의 초기 표면 반응을 이해하

†Corresponding author
E-Mail : ckim@kut.ac.kr (Y. -C. Kim)

기 위해 Si (001) 표면과의 초기 반응을 연구하였으며, 표면 반응에 요구되는 에너지 장벽(energy barrier)이 각각 0.47와 1.43 eV로 보고하였다. Ren의 계산에 사용된 Si 표면이 화학적으로 반응이 우수한 수산화기(hydroxyl, -OH)로 처리되었기 때문에, Ren의 결과는 수소(H) 원자로 처리된 Si 표면을 사용한 Dong 등의 에너지 장벽보다 매우 작은 것을 알 수 있다. 하지만, 두 연구에서 사용한 Si 표면 사이즈가 2×1 로 작기 때문에 Zn 전구체의 이동에 관한 거동은 연구되지 않았으며, 이완되지 않은 구조를 사용하여 정확한 에너지 장벽이 계산되지 않았다. 본 연구는 밀도 범함수 이론(density functional theory, DFT)을 이용하여 4×4 크기를 갖는 Si (001) 표면에서의 DMZ와 DEZ의 흡착 거동 및 초기 반응 메커니즘을 비교 고찰하였다.

2. 계산 방법

모든 계산은 projector augmented wave (PAW) 포텐셜과 generalized gradient approximation (GGA)를 포함한 Vienna *ab-initio* simulation package (VASP) 코드로 계산되었다.²⁷⁻³⁰ 전자의 바닥 상태를 계산하기 위하여 residual minimization method of direct inversion in the iterative subspace (RMM-DIIS)가 사용되었다.^{31,32} Si 원자의 $3s^2$ 와 $3p^2$ 상태, H 원자의 $1s^1$ 상태, Zn 원자의 $3d^{10}$ 와 $4s^2$ 상태, C 원자의 $2s^2$ 와 $2p^2$ 상태, O 원자의 상태는 $2s^2$ 와 $2p^4$ 최외각 파동 함수로 고려되었다. 사용된 cutoff energy는 500 eV이고, *k*-points mesh는 진공을 포함한 slab 구조에

서 Monk-horst pack을 이용한 $2 \times 2 \times 1$ 크기가 사용되었다. Gaussian 방법을 사용하였으며, spin-polarization는 사용하지 않았다.

Fig. 1은 한 개의 Zn 원자와 메틸기(methyl, -CH₃)가 두 개 결합한 DMZ와 에틸기(ethyl, -C₂H₅)가 두 개 결합한 DEZ의 분자 구조를 보여준다. DMZ 혹은 DEZ가 수산화기(-OH)로 처리된 Si (001) 표면에 흡착될 때 에너지 관점에서 가장 안정한 자리를 구하였고, 두 전구체가 이동과 반응할 때의 에너지 장벽(energy barrier)을 계산하였다. 모든 에너지 장벽 계산은 VASP 코드에 포함된 climbing nudged elastic band (CNEB) 도구를 이용하여 수행되었다.³³ 또한, 에너지 장벽을 계산할 때 원자들이 이완시켜 응력 변화에 의한 에너지를 최소화하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 수산화기(-OH)가 처리된 Si (001) 표면에 흡착된 DMZ와 DEZ를 보여준다. 두 전구체의 Zn 원자가 -OH의 O 원자 위에 위치하는 것이 에너지 관점에서 안정하였다. 상대적으로 양의 전하를 갖는 Zn 원자가 O 원자의 고립 전자쌍(lone pair electrons)에 의하여 O 원자 위에 위치하는 것으로 판단된다. DMZ의 Zn 원자와 O 원자의 거리는 2.65 Å이고, DEZ의 Zn 원자와 O 원자의 거리는 3.29 Å이다. 흡착 후 상대적 에너지는 흡착 전보

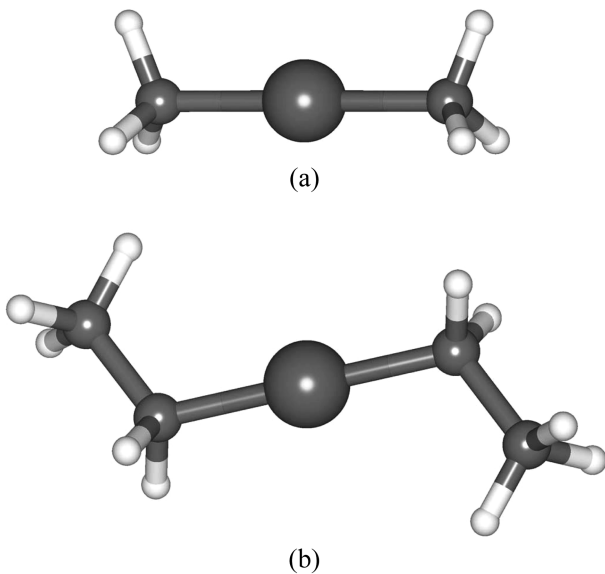


Fig. 1. Perspective views of (a) DMZ and (b) DEZ molecules. DMZ and DEZ are composed by two methyl's and two ethyl's, respectively. Blue, grey, and white spheres are Zn, C, and H atoms.

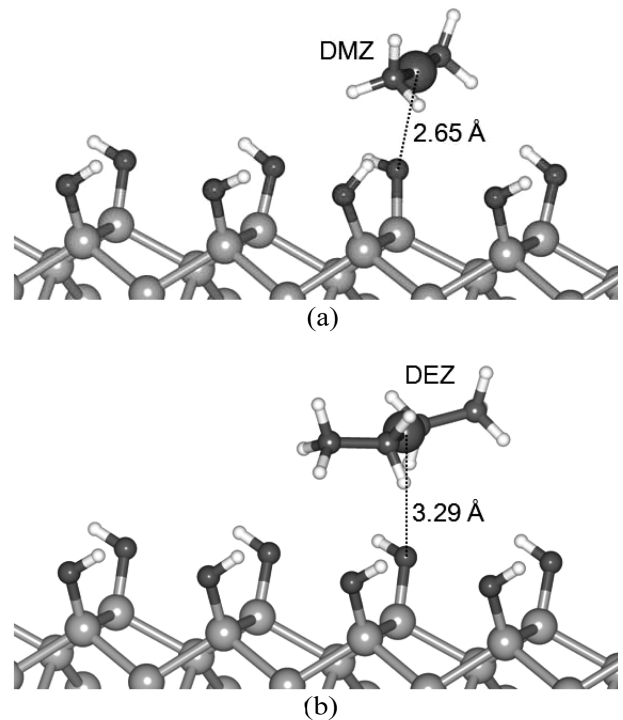


Fig. 2. Perspective views of (a) DMZ and (b) DEZ adsorption on the fully OH-terminated Si (001) surface. shown along the [100] direction.

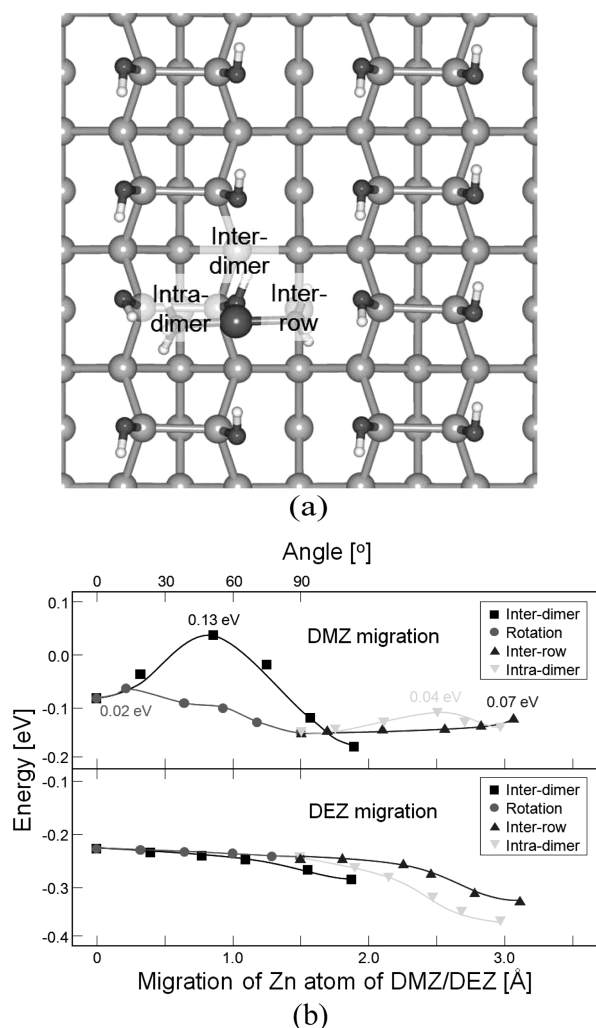


Fig. 3. Planar views of (a) the DMZ adsorbed on the fully OH-terminated Si (001) surface, shown along the [001] direction. (b) Energy barriers for the DMZ and DEZ migration on the surface.

다 각각 -0.09 와 -0.22 eV로 감소하였다. 두 전구체가 표면으로부터 영향을 받지 않는 10 Å의 거리로 멀리 존재할 때의 상대적 에너지를 0 eV로 기준하였다.

O 원자 위에 위치한 DMZ와 DEZ는 주변에 위치한 inter-dimer, intra-dimer, inter-row의 표면 자리로 이동할 수 있다. Fig. 3(a)는 DMZ 주변에 존재하는 세 개의 다른 자리를 보여준다. DEZ의 경우는 DMZ와 동일하게 거동하기 때문에 DMZ의 경우만 표시하였다. DMZ가 inter-dimer 자리로 회전없이 이동할 경우, 0.13 eV의 에너지 장벽이 요구되었다(Fig. 3(b)). DMZ는 추후 반응을 위해 intra-dimer와 inter-row 자리로 이동하기 전에 90° 회전하고, 요구되는 에너지 장벽은 0.02 eV였다. 회전된 DMZ가 intra-dimer와 inter-row 자리로 이동할 경우, 요구되는 에너지 장벽은 각각 0.07 과 0.04 eV였다. 즉, 흡착된 DMZ는 작은 에너지 장벽에 의하여 표면에서 쉽게 이동 또는 회전하였다. DEZ는 에너지 장벽없이 회전하거나 이동하였다.

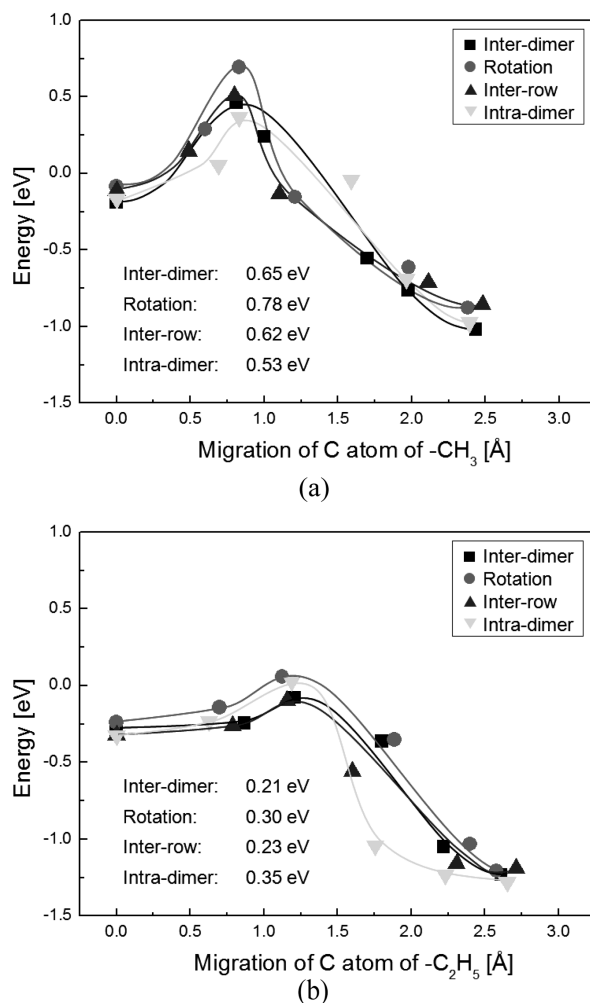


Fig. 4. Energy barriers for (a) DMZ and (b) DEZ reactions on the fully OH-terminated Si (001) surface.

회전 또는 기 언급된 세자리로 이동한 DMZ와 DEZ는 $-OH$ 와 반응하여 각각 *uni*-methylzinc ($-ZnCH_3$, UMZ)와 메탄(CH_4), *uni*-ethylzinc ($-ZnC_2H_5$, UEZ)와 에탄(C_2H_6)을 생성시킨다. 이 때의 화학 반응식은 다음과 같다.



Fig. 4는 각각의 자리에서 UMZ와 UEZ의 형성에 요구되는 에너지 장벽을 보여준다. DMZ의 경우, 회전된 자리, inter-dimer, inter-row, intra-dimer 자리에서 UMZ와 CH_4 가 형성되기 위한 에너지 장벽은 각각 0.78 , 0.65 , 0.62 , 0.53 eV이다(Fig. 4(a)). Arrhenius 형식의 식을 이용하여 UMZ가 형성되는 곳을 확률적으로 고려해보면, intra-dimer 자리에 UMZ가 주로 형성된다고 판단된다. DEZ의 경우, 회전된 자리, inter-dimer, inter-row, intra-dimer 자리에서 UEZ와 C_2H_6 가 형성되기 위한 에너지 장벽은 각

각 0.21, 0.30, 0.23, 0.35 eV이다(Fig. 4(b)). 이 에너지 장벽은 CNEB 도구를 사용하여 원자를 충분히 이완시켰기 때문에 Ren²⁵의 결과보다 낮다. UEZ는 에너지 장벽의 차이가 크지 않아 네 자리에서 비슷한 확률로 형성된다고 판단된다. 따라서 DEZ 반응에 요구되는 에너지 장벽의 범위가 0.21-0.35 eV로서 DMZ 반응에 요구되는 에너지 장벽의 범위(0.53-0.78 eV)보다 작기 때문에, 저온 ZnO 박막을 형성하기 위해서는 반응성 측면에서 DEZ가 더 적합한 Zn 전구체라고 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 수산화기(-OH)로 처리된 Si (001) 표면과 Zn 전구체인 DMZ와 DEZ의 반응에 관한 것으로, 밀도 범함수 이론을 이용하였다. DMZ와 DEZ는 표면에 존재하는 -OH의 O 원자 위에 흡착된다. 두 전구체 모두 작은 에너지 장벽으로 표면에서 쉽게 이동 또는 회전한다. DMZ가 반응하여 UMZ를 형성하기 위하여 요구되는 에너지 장벽의 범위는 0.53-0.78 eV이며, DEZ가 반응하여 UEZ를 형성하기 위하여 요구되는 에너지 장벽의 범위가 0.21-0.35 eV이다. 따라서 DEZ의 반응에너지 장벽이 DMZ 반응의 경우보다 작기 때문에 DEZ가 저온 ZnO 박막 형성에 더 적합한 전구체로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (No. 2009-0089980).

참 고 문 헌

1. D. C. Look, *Mater. Sci. Eng.*, **B80**, 383 (2001).
2. M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo and P. Yang, *Science*, **292**, 1897 (2001).
3. H. T. Wang, B. S. Kang, F. Ren, L. C. Tien, P. W. Sadik, D. P. Norton, S. J. Pearton and J. Lim, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 243503 (2005).
4. M. Law, L. E. Greeme, J. C. Johnson, R. Saykally and P. Yang, *Nat. Mater.*, **4**, 255 (2005).
5. S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo and T. Steiner, *Progr. Mater. Sci.*, **50**, 293 (2005).
6. S. K. Hazra and S. Basu, *Solid State Electron.*, **49**, 1158 (2005).
7. S. Muthukumar, C. R. Gorla, N. W. Emanetoglu, S. Liang and Y. Lu, *J. Cryst. Growth*, **225**, 197 (2001).
8. V. Assuncao, E. Fortunato, A. Marques, H. Aguas, I. Ferreira, M. E. V. Costa and R. Martins, *Thin Solid Films*, **427**, 401 (2003).
9. S. Jagar, B. Szyszka, J. Szczyrbowski and G. Bauer, *Surf. Coating. Tech.*, **98**, 1304 (1998).
10. N. L. Hung, H. Kim and D. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **20**, 235 (2010) (in Korean).
11. S. Park, H. Jung, E. Ahn, L. H. Nguyen, Y. Kang, H. Kim and D. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **18**, 655 (2008) (in Korean).
12. S. Masuda, K. Kitamura, Y. Okumura and S. Miyatake, *J. Appl. Phys.*, **93**, 1624 (2003).
13. P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly and G. Nunes Jr., *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1117 (2003).
14. E. Fortunato, P. Barguinha, A. Pimentel, A. Gonçalves, A. Marques, L. Pereira and R. Martins, *Adv. Mater.*, **17**, 590 (2005).
15. A. N. Banerjee, C. K. Ghosh, K. K. Chattopadhyay, H. Minoura, A. Sarkar, A. Akiba, A. Kamiya and T. Endo, *Thin Solid Films*, **496**, 112 (2006).
16. A. Yamada, B. Sang and M. Konagai, *Appl. Surf. Sci.*, **112**, 216 (1997).
17. V. Lujala, J. Skarp, M. Tammenmaa and T. Suntola, *Appl. Surf. Sci.*, **82-83**, 34 (1994).
18. E. Yousfi, J. Fouache and D. Lincot, *Appl. Surf. Sci.*, **153**, 223 (2000).
19. A. W. Ott and R. P. H. Chang, *Mater. Chem. Phys.*, **58**, 132 (1999).
20. S. K. Kim, C. S. Hwang, S. -H. Ko Park and S. J. Yun, *Thin Solid Films*, **478**, 103 (2005).
21. S. J. Lim, J. W. Elam and M. J. Pellin, *Thin Solid Films*, **516**, 6158 (2008).
22. D. M. King, X. Liang, P. Li and A. W. Weimer, *Thin Solid Films*, **516**, 8517 (2008).
23. R. Triboulet and J. Perrière, *Progr. Cryst. Growth Char. Mater.*, **47**, 65 (2003).
24. M. F. Guest, I. H. Hillier and V. R. Saunders, *J. Organomet. Chem.*, **44**, 59 (1972).
25. N. Maung, *J. Mol. Struct.*, **434**, 255 (1998).
26. Y. S. Kim, Y. S. Won, H. Hagelin-Weaver, N. Omenetto and T. Anderson, *J. Phys. Chem. A*, **112**, 4246 (2008).
27. J. Ren, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 5742 (2009).
28. L. Dong, Q.-Q. Sun, H.-W. Guo, H. Liu, S.-J. Ding and D. W. Zhang, *Thin Solid Films*, **517**, 4355 (2009).
29. G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, **47**, 558 (1993); *ibid* **49**, 14251 (1994).
30. G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.*, **6**, 15 (1996).
31. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **54**, 11169 (1996).
32. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B*, **59**, 1758 (1999).
33. D. M. Wood and A. Zunger, *J. Phys. A*, **18**, 1343 (1985).
34. P. Pulay, *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 393 (1980).
35. D. Sheppard and R. Terrell, G. Henkelman, *J. Chem. Phys.*, **128**, 134106 (2008).