

증착 중 자외광 노광에 의한 산화 아연 박막의 특성 변화

김보석, 백승재^a

한경대학교 전기전자제어공학과

The Effect of *in situ* Ultraviolet Irradiation on the Chemical Vapor Deposited ZnO Thin Films

Bo-Seok Kim and Seung Jae Baik^a

Department of Electrical, Electronic, and Control Engineering, Hankyong National University, Anseong, 17579, Korea

(Received March 16, 2016; Revised March 22, 2016 ; Accepted March 24, 2016)

Abstract: ZnO thin films have wide application areas due to its versatile properties as transparent conductors, wide-bandgap n-type semiconductors, gas sensor materials, and etc. We have performed a systematic investigation on ultraviolet-assisted CVD (chemical vapor deposition) method. Ultraviolet irradiation during the deposition of ZnO causes chemical reduction on the growing surface; which results in the reduction of the deposition rate, increase in the surface roughness, and decrease of the electrical resistivity. These effects produce larger characteristic variation with various deposition conditions in terms of surface morphology and optical/electrical properties compared to normal CVD deposited ZnO thin films. This versatile controllability of ultraviolet-assisted CVD can provide a larger processing options in the fabrication of nano-structured materials and flexible device applications.

Keywords: Chemical vapor deposition, ZnO, Ultraviolet

1. 서 론

산화아연은 상온에서 3.3 eV 의 넓은 밴드갭과 60 meV의 큰 엑시톤 결합 에너지를 가지기 때문에 광전 소자 (optoelectronics devices), 나노레이저 (nano laser), 투명전극 (transparent electrode) 등의 핵심 소재로 널리 이용된다. 그리고, 산화아연은 인체에 무해한 재료로써 내시경 센서와 같은 의료기기의 소재, 자외선 차단기능 화장품 등으로도 사용되고 있다.

또한, 육방정계 결정 구조 (hexagonal wurzite)에 기인한 압전 특성을 이용한 압전소자, 압력센서, 바이

오센서 응용 소재로서도 유망하다 [1-4].

산화아연 박막의 성막을 위한 진공증착 방법은 크게 스퍼터링법 (sputtering)과 화학기상증착법 (chemical vapor deposition: CVD)으로 나눌 수 있다. 스퍼터링 방법으로 형성한 산화아연 박막은 (002) 방향의 결정 배향성이 우수한 다결정 박막을 형성하는 데에 유리하다 [5-7]. 한편 화학기상증착법의 경우 (002) 방향의 배향성을 갖는 박막 뿐 아니라 다양한 형태의 박막 표면 형상을 구현할 수 있으며, 동일 면저항 조건에서 우수한 광 투과도를 갖는 특성 구현이 가능해 박막 태양전지의 전면전극 및 후면 반사막을 형성하는 공정 방법으로 폭넓게 응용되고 있다 [8-10]. 이와 같이 다양한 표면 형상의 제어가 용이한 화학기상증착법으로 증착된 산화아연 박막의 형성에 있어 증착 중 자외광 노광은 기판 표면에서의 화학반응에 큰 변화를 피할 수 있고 새로운 박막 구조 및 특성을 구현하는 것에

a. Corresponding author; sjbaik@hknu.ac.kr

활용할 수 있을 것으로 예상된다. 산화아연 박막의 화학기상증착법에서 증착중 자외광 노광 방법이 증착된 박막의 전기전도 특성 제어에 효과적이라는 사실은 이미 발표된 바 있다 [11-13]. 그러나, 증착 중 자외광 노광에 의한 증착 원리 및 박막 형상의 변화에 대한 체계적 연구 결과가 부족하여 추가 연구가 필요하다. 증착 중 자외광 노광은 증착중인 박막 표면에서 환원 반응을 일으킬 수 있다 [12]. 이러한 환원 반응은 산화아연의 각 결정면의 방향에 따라 다른 양상으로 나타날 수 있기 때문에 증착된 박막의 표면 형상 및 결정 배향성에 큰 영향을 미칠 것으로 예상된다. 증착된 박막의 표면 형상 및 결정 배향성과 관련된 증착중 자외광 노광 효과를 규명한다면, 이 방법은 산화아연 나노구조 형성 시 씨앗층 (seed layer) 의 결정 배향성 제어에 사용될 수 있을 것으로 예상된다 [14,15].

본 논문에서는 박막의 증착속도, 표면 형상 변화, 전기적/광학적 특성을 증착 중 자외광 노광 여부에 따라 비교함으로써 자외광 노광에 의한 박막 증착 원리 및 박막형상 변화 거동을 체계적 실험을 통해 규명하고자 한다.

2. 실험 방법

산화아연 증착장치는 그림 1에 나타난 것과 같이 구현하였고, 원료물질로는 DEZ (diethylzinc) 와 물 (H_2O)을 사용하였다. 각 원료가 담긴 용기의 온도는 항온조를 이용하여 일정한 온도로 제어되고, 각 원료는 고순도 아르곤 (99.9999%) 캐리어 가스를 통해 반응실 안으로 유입된다. 가스의 총유량은 50 sccm 으로 고정하고 미터링 밸브 (metering valve)를 이용하여 가스관 내의 압력을 1기압으로 유지시켰다. 증착 특성을 조사하기 위해 원료들의 공급 비율, 증착시간, 증착온도, 증착기판의 종류, 자외광 노광유무를 공정 변수로 사용하였다. 상세한 증착 조건은 표 1 과 같다.

증착된 산화아연 박막의 구조적 특성 평가를 위해서 X선 회절법 (X-ray diffraction)과 주사 탐침법 (atomic force microscopy, AFM)을 사용하였다. 엑스선 회절법으로 얻어진 데이터로 셔러 방정식 (Scherrer's equation)을 이용하여 결정립 크기 (grain size)를 추출하였다. (식 2.2.1)

$$B(2\theta) = (K\lambda)/(L\cos\theta) \quad (2.2.1)$$

[K: Scherrer constant (0.9), L: Grain Size, B: Peak width, λ : Wavelength (0.15056 Å)]

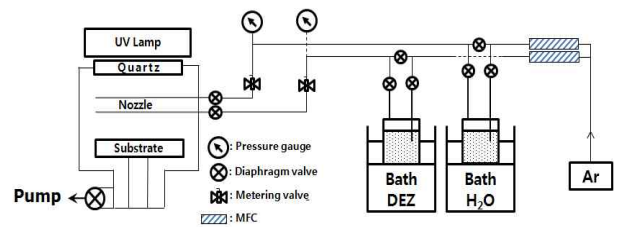


Fig. 1. Schematic diagram of chemical vapor deposition reactor used for the experiment. The UV (ultraviolet) lamp has two radiation wavelengths of 184.9 nm and 253.7 nm, which is placed on the UV-transparent quartz window.

Table 1. Experimental parameters used in this work.

Experimental parameters	Used conditions
H_2O/DEZ ratio (sccm/sccm)	25/25 (mole ratio : 3.24/1)
	30/20 (mole ratio : 4.85/1)
	40/10 (mole ratio : 12.9/1)
Deposition time (min)	45
	60
	75
	130
Substrate temperature ($^{\circ}C$)	150
	170
Substrate	ITO / glass
Deposition pressure (Torr)	3.4

광 투과 특성을 확인하기 위해 Agilent 사의 Spectrophotometer를 사용하여 시료의 광 투과도를 측정하였고, 이 데이터를 이용하여 광학적 밴드갭과 흡수계수를 추출하였다. 광학적 밴드갭은 광투과 시작 파장을 결정하여 정량화 하였고, 흡수계수는 식 (2.2.2)의 관계를 이용하여 정량화 하였다. 전기적 특성 측정을 위해 4점 탐침법 (4-point-probe)을 이용하여 면저항을 측정하였다.

$$\alpha = 1/x \times \ln(1/T) \quad (2.2.2)$$

[α : 흡수 계수, x : 박막의 두께, T = 광 투과도]

3. 결과 및 고찰

3.1 증착속도 및 박막의 구조적 특성

증착 속도의 변화는 실험한 증착 온도 범위에서 매우 약한 의존성을 가지나, 공급한 원료의 비율 (H_2O/DEZ 몰 비율)에 대해서는 큰 의존성을 나타내었다.

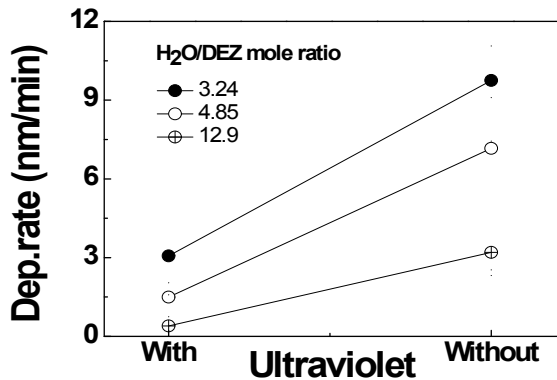


Fig. 2. Comparison of deposition rates with and without UV irradiation during the ZnO deposition process. Glass substrates are used, and the substrate temperature is fixed at 150°C. Symbol shape represents H₂O/DEZ mole ratio.

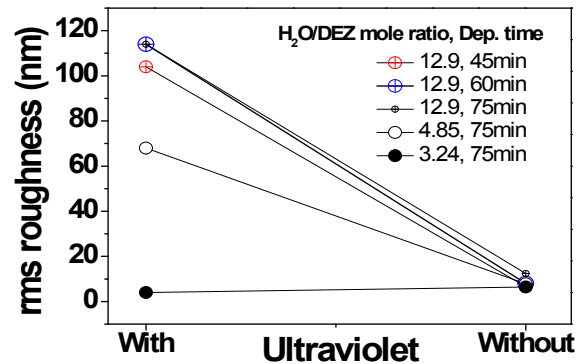


Fig. 4. Comparison of the rms roughnesses with and without UV irradiation during the ZnO deposition process. ITO glass substrates are used, and the substrate temperature is fixed at 130°C. Symbol shape represents H₂O/DEZ mole ratio and deposition time.

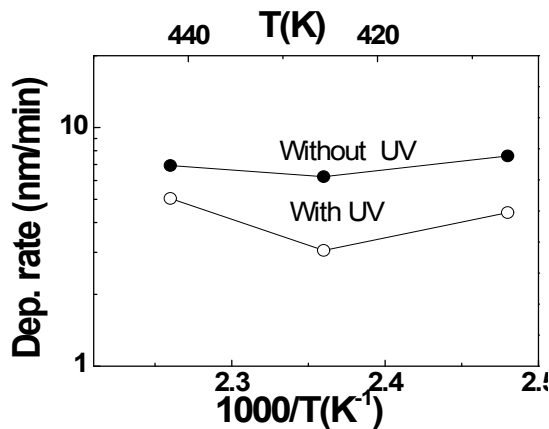


Fig. 3. Variation of the deposition rate with substrate temperature. ITO glass substrates are used, and H₂O/DEZ mole ratio is fixed at 3.24/1. Symbol shape represents with or without UV irradiation.

그림 2에 나타난 데이터는 DEZ 공급이 많아질수록 대략 비례하여 증착 속도가 증가하는 경향을 보여주고 있다. 자외광 노광이 없는 조건에서 증착한 경우 증착 조건 변화에 따라 2 ~ 11 nm/min 의 범위에서 증착 속도가 제어 되는데, 이 영역에서의 증착 메커니즘은 원료 공급에 의해 제어 (mass transport controlled) 된다고 볼 수 있다. 증착 중 자외광을 노광하면 증착 속도가 3분의 1 가량으로 크게 감소한다. 자외광이 산화아연의 환원반응을 촉진시킨다는 점 [12] 에 착안하면, 증착 과정에서 표면에 노출된 산화아연의 환원에 의해 후속 DEZ 의 흡착이 억제되는 것으로 판단된다.

그림 3에 자외광 노광 여부에 따른 증착 속도의 변화를 기판 온도의 변화에 따라 별도의 그림으로도 나타내었다.

주사 탐침법으로 분석한 평균 표면 거칠기 (rms roughness)의 변화를 다양한 증착 조건에서 실험한 결과를 그림 4에 나타내었다. 표면 거칠기는 자외광 노광 조건에서 증착 조건에 따라 큰 변화를 보이는 것을 알 수 있다. 특히 DEZ 의 공급이 증가할수록 자외광 노광 조건에서 표면 거칠기가 극적으로 증가한다. 증착 온도 및 증착 시간의 작은 변화 (45분, 60분, 70분) 에 의한 표면거칠기의 변화는 미미한 수준으로 확인되었다. 엑스선 회절 분석 결과에 따르면 이러한 표면 거칠기의 변화는 주로 (100) 과 (101) 결정면의 증가에 의한 것이다. 이러한 결과들로부터 증착 중 자외광 노광 효과에 의해 (100) 과 (101) 결정립의 성장이 (002)에 비해 상대적으로 촉진된다는 해석이 가능하다. 앞서 언급한 자외광 노광에 의한 증착 속도의 감소 효과를 동시에 설명하기 위해서는 자외광 노광에 의해 주로 극성을 가지는 (002) 방향의 결정립 성장이 억제되고, 무극성을 갖는 (100)과 (101) 면은 결정립 성장 억제 효과는 상대적으로 작다고 말할 수 있다. 즉, 자외광 노광에 의한 환원효과는 주로 극성을 갖는 결정면에서 크게 나타나는 것으로 판단된다.

그림 5에서는 X선 회절분석법을 이용하여 결정립 크기 (grain size)를 정량화한 결과를 도시하였다. 자외광 노광 시 결정립 크기가 노광 하지 않은 경우에 비해 항상 크게 산출되었다. 자외광 노광의 결과로 결정

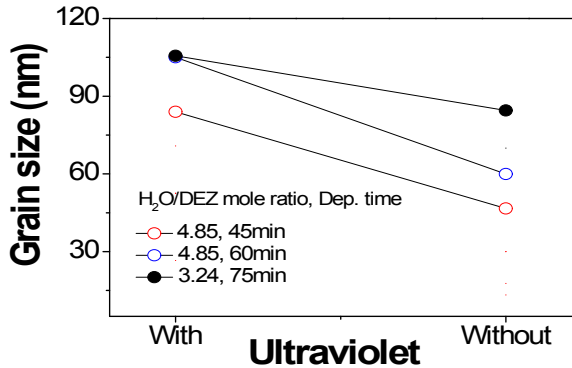


Fig. 5. Comparison of the grain sizes with and without UV irradiation during the ZnO deposition process. ITO glass substrates are used, and the substrate temperature is fixed at 130°C. Symbol shape represents H₂O/DEZ mole ratio and deposition time.

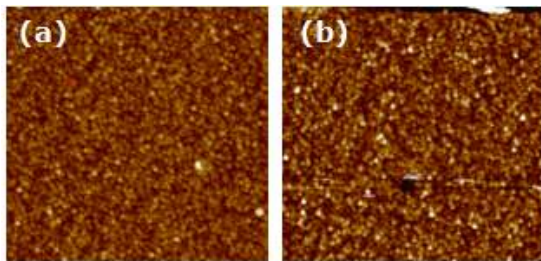


Fig. 6. Surface morphology probed by atomic force microscopy (scan area: 20 μm×20 μm). (a) Without UV irradiation, (b) UV irradiation during the ZnO deposition process.

성장 (growth)에 비해 상대적으로 결정 핵 생성 (nucleation)이 억제되는 것으로 판단된다. 그리고, 원료 물질 중 DEZ의 공급이 증가할수록 결정립 크기가 증가하고 증착 시간의 증가에 따라 대체로 결정립의 크기가 증가함을 확인할 수 있다.

그림 6에 기타 증착 조건을 동일하게 유지한 상황에서 자외광 노광 여부에 따라 달라지는 표면 형상을 비교하여 나타내었다. 자외광 노광에 의해 표면 거칠기가 증가하고 결정립의 크기가 증가하는 경향을 그림으로 확인할 수 있다.

3.2 광학적 특성

진성 산화아연의 광 투과 특성은 자유전자 흡수 (free carrier absorption) 특성과 Burstein-Moss 효과에 의해 크게 좌우된다 [16]. 박막 내의 자유전자

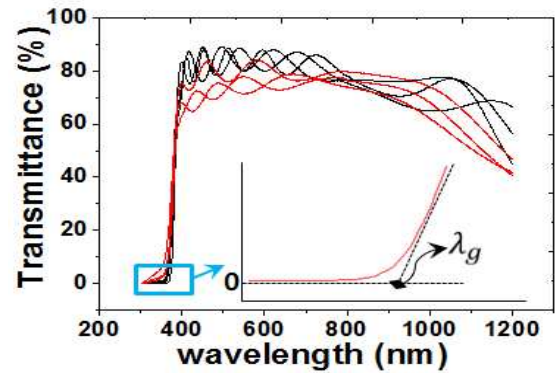


Fig. 7. Comparison of the optical transmittance with and without UV irradiation during the ZnO deposition process. (red: with UV irradiation, black: without UV irradiation). Inset shows the method to extract optical bandgap from the transmittance edge. λ_g represents the wavelength corresponds to the optical bandgap.

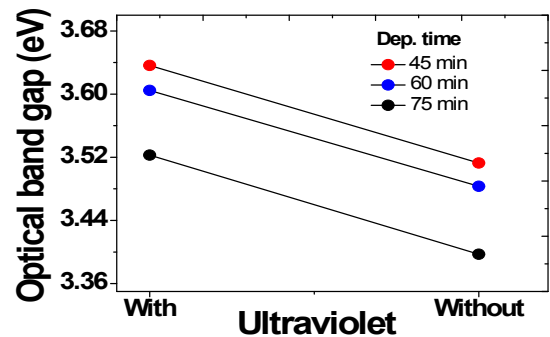


Fig. 8. Comparison of the optical bandgap with and without UV irradiation during the ZnO deposition process. ITO glass substrates are used, the H₂O/DEZ mole ratio is fixed at 3.24/1, and the substrate temperature is fixed at 130°C. Symbol color represents deposition time.

농도가 높아질수록 자유전자 흡수 증가에 의해 근적외선 영역의 광투과도가 감소하고, Burstein-Moss 효과에 의해 밴드갭은 증가한다. 그림 7을 보면 자외광 노광 여부에 따라 다양한 조건에서 증착한 박막 시료의 광 투과 특성이 비교 도시되어 있다. 자외광 노광 증착 시 근적외선 영역의 광 투과도가 감소하는 효과가 명확히 구분되고, 이는 자외광에 의한 산화아연의 환원 효과에 의한 자유전자 농도의 증가에 기인한 것으로 말할 수 있다. 또한 자유전자 농도 증가에 따라 Burstein-Moss 이동 효과로 설명되는 광학적 밴드갭 증가 거동이 그림 8에 나타나 있다.

그림 8에서는 박막 증착 시간의 증가에 따른 광학적 밴드갭의 변화도 나타나 있다. 증착 시간이 어느 이상이 될 때 (75분 증착한 경우; 자외광 노광 박막은 150 nm, 자외광 노광하지 않은 박막은 550 nm 의 두께) 광학적 밴드갭의 크기가 최대값을 나타낸다. 이러한 결과는 박막 내 전자 농도가 박막의 두께 증가에 따라 증가하는 경향이 있고, 최소 두께 이상에서 박막 내 전자 농도가 안정화 된다는 것을 의미한다. 이것은 앞서 언급한 박막 두께 증가에 따른 결정립 크기의 증가와 연관되어 있고, 뒤에 언급할 박막의 비저항 값이 최소 두께 이상에서 충분히 작은 값을 나타내는 현상을 설명한다. 이때의 최소 두께는 자외광을 조사한 증착에서 그렇지 않은 경우보다 더 작게 나타나는 것으로 판단된다.

3.3 전기적 특성

자외광 노광 여부에 따라 증착한 산화아연 박막의 비저항 값들이 그림 9에 도시되어 있다. 자외광 노광 시 100 ~ 10,000 분의 1 정도의 비저항 감소 효과가 확인되는데, 이는 증착 중 산화아연의 환원 효과에 의한 박막 내 전자 농도의 증가 때문인 것으로 판단된다. 덧붙여, 앞서 언급한 결정립 크기의 증가 효과도 비저항 감소에 기여한 요소 중의 하나로 지적할 수 있다. 공급되는 원료의 비율, 증착 온도의 영향도 있으나 그에 따른 비저항의 변화는 10배 이내로서 상대적으로 작은 수준이다. 한편, 자외광 노광이 없는 경우에는 증착 시간에 따른 비저항 변화도 확인할 수 있는데, 증착 두께 증가에 따라 점차적으로 비저항이 감소하는 경향이 확인된다.

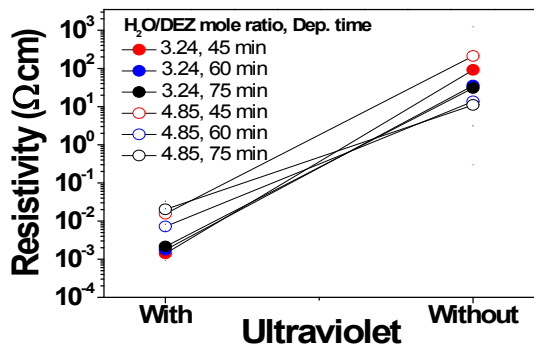


Fig. 9 Comparison of the resistivity with and without UV irradiation during the ZnO deposition process. Glass substrates are used, and the substrate temperature is fixed at 130°C. Symbol shape represents H₂O/DEZ mole ratio.

증착이 진행됨에 따라 결정립의 크기가 성장하는 효과, 표면 산란의 감소 효과 및 앞서 언급한 박막 두께와 자유전자 농도의 상관관계를 통해 이해할 수 있는 경향이다. 반면 이러한 박막 두께와 비저항 간의 상관관계는 자외광 노광 시 억제되는 것도 확인할 수 있다.

4. 결론

화학기상증착법을 이용한 산화아연 박막의 특성이 증착 중 자외광 노광에 의해 받는 영향에 대해 실험 연구하였다. 자외광 조사 시 증착 중 표면의 산화아연이 환원되는 반응에 의해 증착 속도가 감소하고 표면 거칠기가 증가한다. 거칠기 증가는 무극성 결정면인 (100) 과 (101) 면의 증가를 촉진하고, 이에 따라 평균적인 결정립의 크기도 증가한다. 또한 증착 중 환원 반응으로 박막 내 산소의 함량이 감소하는 것으로 판단되며, 이에 의한 산소 공공 (vacancy) 의 증가 영향으로 근적외선 영역의 광 투과도 감소 및 비저항 감소 효과가 뚜렷이 나타난다. 화학기상증착법은 저온에서 다양한 표면 형상을 가지는 산화아연 박막을 얻는 데 적합한 방법이다. 더욱이 증착 중 자외광 노광을 이용하여 표면 형상과 박막의 광학적, 전기적 특성을 더욱 넓은 범위에서 제어할 수 있다. 최근 넓게 검토되고 있는 유연기판소재를 이용한 다양한 응용과 나노소재 개발 분야에 있어 자외광 적용 화학기상증착법은 유용한 기술로 사용될 수 있을 것이다.

감사의 글

This work was supported by the National Research Foundation (NRF) grant funded by the Korea Government (NRF-2013R1A2005765).

REFERENCES

- [1] A. Dev, A. Elshaer, and T. Voss, *IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics*, **17**, 896 (2011).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1109/JSTQE.2010.2082506>]
- [2] F. S. Hickernell, *Proc. IEEE*, **64**, 631 (1976).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1109/PROC.1976.10187>]
- [3] P. K. Samanta, S. Basak, and P. R. Chaudhuri, *Materials Today*, **14**, 295 (2011).

- [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70148-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70148-1)]
- [4] N. F. Foster, G.A. Rozgonyi, *Appl. Phys Lett*, **8**, 221 (1966). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1754565>]
- [5] O. Kluth, B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schöpe, C. Beneking, H. Wagner, A. Löffl, and H. W. Schock, *Thin Solid Films*, **351**, 247 (1999).
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00085-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00085-1)]
- [6] C. Agashe, O. Kluth, J. Hüpkes, U. Zastrow, B. Rech, and M. Wuttig, *J. Appl. Phys.*, **95**, 1911 (2004).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1641524>]
- [7] B. Rech and H. Wagner, *Appl. Phys. A*, **69**, 155 (1999).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s003390050986>]
- [8] W. Kern and R. C. Heim, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 562 (1970). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1149/1.2407572>]
- [9] S. Fay, U. Kroll, C. Bucher, E. Vallat-Sauvain, and A. Shah, *Sol. Energy Mater. & Sol. Cells*, **86**, 385 (2005).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2004.08.002>]
- [10] S. Fay, J. Steinhauser, S. Nicolay, and C. Ballif, *Thin Solid Films*, **518**, 2961 (2010).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.09.189>]
- [11] S. Y. Myong, K. S. Lim, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3026 (2003). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1571651>]
- [12] S. J. Baik, J. H. Jang, C. H. Lee, W. Y. Cho, and K. S. Lim, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 3516 (1997).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.119218>]
- [13] C. G. V. de Walle, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1012 (2000).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.1012>]
- [14] L. E. Greene, M. Law, D. H. Tan, M. Montano, J. Goldberger, G. Somorjai, and P. Yang, *Nano Letters*, **5**, 1231 (2005). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl050788p>]
- [15] X. Liu, X. Wu, H. Cao, and R. P. H. Chang, *J. Appl. Phys.*, **95**, 3141 (2004).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1646440>]
- [16] P. K. Chakraborty, G. C. Datta, and K. P. Ghatak, *Physica B: Condensed Matter*, **339**, 198 (2003).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2003.07.001>]