

실리콘 기판상의 ZnO 박막의 성장 및 구조적 특성

김광식† · 이정호 · 김현우

인하대학교 재료 공학부
(논문접수일 : 2002년 2월 19일)

Growth and structural characterization of ZnO thin film on silicon substrate by MOCVD method

Kwang Sik Kim†, Jung Ho Lee, and Hyoun Woo Kim

School of materials science and engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea
(Received February 19, 2002)

요 약

유기금속화학기상증착방법 (metal-organic chemical vapor deposition : MOCVD)을 이용하여 실리콘 (100) 기판 위에 ZnO막을 증착 하였다. 공정온도 (250°C ~ 400°C)와 Ar과 O₂가스의 유량 비 변화에 따른 ZnO막의 특성변화를 조사하였다. 막의 결정성은 공정온도가 증가함에 따라 향상되었으며 400°C에서 0.4°의 반치폭(full width at half maximum : FWHM)을 얻었다. 공정온도 변화에 따른 표면 평활도(surface smoothness)변화는 결정성과 반대의 경향성을 보였다.

Abstract

Highly-oriented ZnO thin films has been successfully deposited on Si(100) by metal organic chemical vapor deposition(MOCVD) at 250°C ~ 400°C. We report on the structural properties of ZnO thin film at various temperatures and at various ratios of the Ar and O₂ gas flow rates. The crystallinity of the thin films was improved and the surface smoothness decreased with the increase of the growth temperature. In x-ray diffraction analysis with respect to ZnO(0002) peak, the full width at half maximum (FWHM) of 0.4° was achieved at 400°C.

1. 서 론

ZnO는 wide band gap($E_g=3.37$ eV)의 direct band gap을 갖고 있기 때문에 자외선 레이저를 발진시킬 수 있는 발광소자를 제작할 수 있는 반도체 재료일 뿐만 아니라 상온에서의 엑시톤 결합에너지(60 meV)가 크기 때문에 GaN보다 발광효율이 더 큰 장점이 있다. 그리고 적절한 기판의 선택에 의하여 상대적으로 저온에서의 단결정 성장이 가능하다. ZnO박막은 현재 압전소자, 가스센서 그리고 light modulator

등으로 사용되고 있을 뿐만 아니라 앞으로 light emitting diode(LED) 또는 laser diode(LD)로의 응용이 기대된다. ZnO박막의 성장에 관하여는 pulse laser deposition (PLD) [1,2], sputtering [3], atomic layer deposition(ALD) [4], molecular beam epitaxy(MBE) [5], chemical vapor deposition (CVD) [6,7], spray pyrolysis [8], 기법 등의 방법과 sapphire [9], InSb [10], InP [11], Si [12] LiNbO₃ [13,14] Ru/Si [15] 등 기판을 이용하여 다수의 연구가 진행되었으나 실리콘기판 위의 ZnO 박막의 성장에 관한 체계적인 연구는 미흡한 실정이다. 본 연구

† E-mail : bigblackbear@hanmail.net

진은 성장 막의 균일성이 높아 대면적 기판에 적용이 가능한 유기금속화학증착법(metal-organic chemical vapor deposition: MOCVD)을 이용하였으며 다른 기판에 비해 상대적으로 저 비용으로 고품질, 대구경화를 이룰 수 있는 실리콘을 기판으로 사용하여 ZnO 박막을 성장시켰고 가스의 유량 비, 기판 온도 등의 공정변수를 변화시켜 그 구조적 특성 변화에 관하여 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 20×20 mm² 크기의 Si(100) 시편을 사용하였다. Zn와 산소 source로 각각 Diethylzinc (DEZn, Zn(C₂H₅)₂ : 99.9999%purity)와 O₂(99.999% purity)를 carrier gas로는 Ar(99.999% purity)을 사용하였다. DEZn은 O₂가스와의 반응성이 좋아 chamber 내에 도달하기 전에 라인상에서 반응하여 ZnO powder 가 형성되므로 공정의 효율성이 저하되는 것을 방지하기 위하여 반응가스 O₂와 DEZ라인을 분리하여 전 반응이 억제되도록 장비를 설계하였다. Fig. 1은 본 연구에 사용된 MOCVD 장치의 개략도 이다.

기판을 chamber내에 장입하기 전에 10분간 유기물 세척을 한 후 HF 5%용액에서 1분간 자연 산화 막을 제거하였다. 본 실험의 온도조건은 250℃~400℃로 하

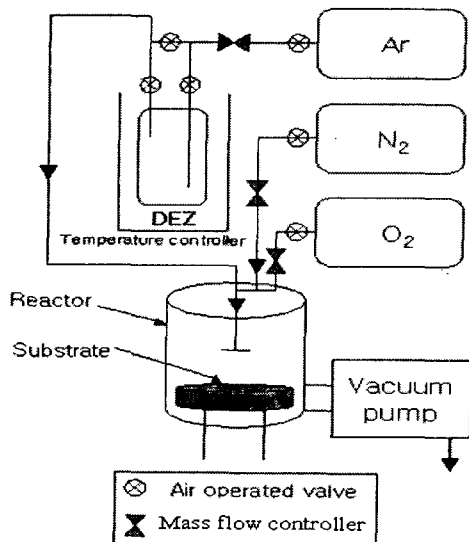


Fig. 1 Schematic drawing of MOCVD system.

Table 1. Growth condition in our experiments.

Ar : O ₂ \ Temp	250℃	300℃	400℃
2 : 1	Sample A	Sample B	Sample C
1 : 1	Sample D	Sample E	Sample F

였으며 항온조의 온도는 -12℃로 고정하였다. 각각 250℃, 300℃, 400℃에서 온도변화에 따라 증착된 막의 특성을 조사하였고 DEZ와 O₂의 유량 비 변화에 따른 막의 특성을 조사하기 위해서 carrier 가스인 Ar(26 sccm)과 반응가스 O₂(13~36 sccm)의 유량 비를 각각 1:1 및 2:1로 변화시켰다.

atomic force microscopy(AFM: Topomatrix corporation, Accurex II)을 측정하여 ZnO막의 표면 형상 및 평활도를 관찰하였고 막의 표면 상태와 벽개면의 결정구조 등은 scanning electron microscopy(SEM: Hitachi S4200)를 통하여 관찰하였다. 또한 막의 결정성을 평가하기 위하여 X-ray diffraction(XRD : CuKα1 λ =1.5405)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 온도 변화에 따른 특성

온도변화에 따른 특성변화를 연구하기 위하여 250℃, 300℃, 400℃의 온도를 채택하였고 항온조의 온도를 -12℃로 유지하고 Ar과 O₂의 유량 비를 2:1로 하여 실시하였다. Fig. 2는 각각의 온도에서 성장시킨

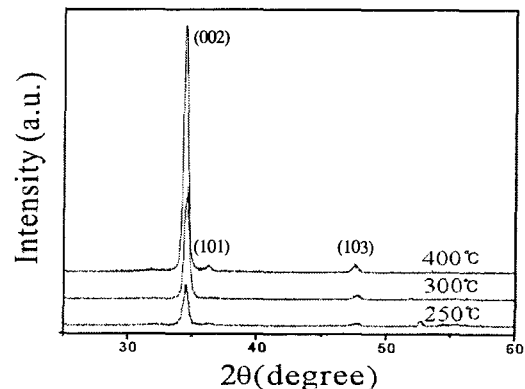


Fig. 2 XRD $\theta/2\theta$ scan curves of the samples at 250℃, 300℃ and 400℃, respectively.

실리콘 기판상의 ZnO 박막의 성장 및 구조적 특성

ZnO 막을 XRD로 분석한 결과 온도가 증가함에 따라 ZnO (0002) peak의 강도가 증가함을 확인하였고 박막의 결정성이 온도에 의존함을 알 수 있다. 또한 400°C의 경우 약 0.4°의 반치폭이 얻어짐으로써 MOCVD에 의한 실리콘 기판 위에 행해진 여러 선행

연구결과(FWHM : 2°) [16], (FWHM : 0.784°) [12], (FWHM : 1.9) [17]와 비교할 때 우수한 결정성을 나타냄을 확인하였다.

Fig. 3은 각 공정온도에서의 ZnO막을 통하여 평면과 측면에서 분석한 사진이다. Sample A, B,

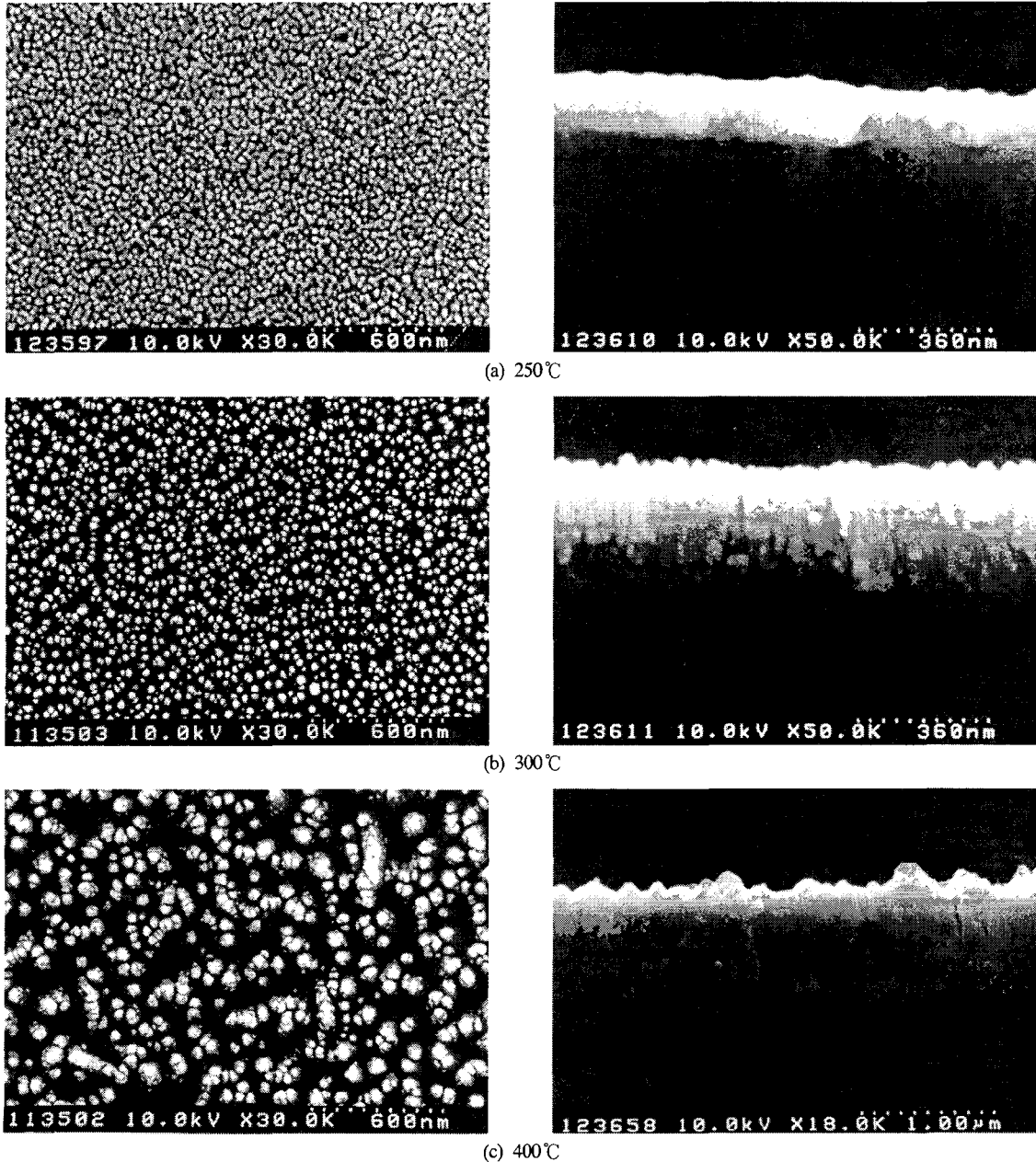


Fig. 3 SEM images of surface(left) and cross-section(right) of ZnO films deposited with Ar:O₂=2:1.

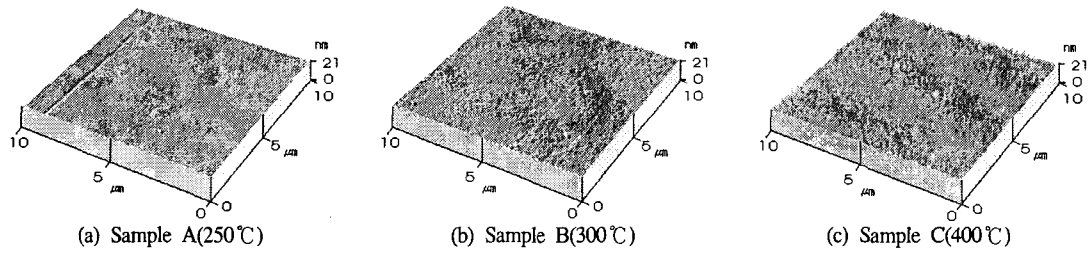


Fig. 4 AFM images of ZnO films deposited with Ar:O₂=2:1.

C의 측면 SEM분석 사진을 비교해보면 온도가 증가함에 따라 박막 표면의 표면 평활도가 나빠짐을 알 수 있었고 Fig. 4에서 알 수 있듯이 AFM을 통하여도 동일한 경향이 관찰되었다. 여기서 우리는 XRD 측정에 의한 결정성(c-축 배향성)과 표면 평활도의 경향이 반비례함을 확인하였고 이는 Y. Lu그룹 [18]의 결과와 일치한다. Fig. 3의 평면 SEM사진을 통해 결정립의 입도는 Zn이나 O₂의 유량 변화가 없는 상태에서 단지 온도만의 변화로도 그 입도가 변화했음을 확인 할 수 있었다.

3.2 Ar/O₂ 유량변화에 따른 특성

Y. M. Lu 등은 Sputtering중 RF Power를 강하게 할수록 결정립 크기가 작아지는 변화를 관찰하고 이는 RF power를 강하게 할수록 target의 Zn원자들이 기판에 도달할 가능성이 더 증가하게 되고 이것이 핵 생성 확률을 증가시켜 grain growth가 가능한 site가 증가되어 작은 grain들의 성장이 가능하다고 설명하였다 [3]. 이에 본 연구진은 반응 가스의 유

량 비를 변화시키는 것이 ZnO막의 표면 평활도에 어떠한 영향을 줄 것이라 추정하고 Ar과 산소의 비율 Ar:O₂=1:1로 변화시켜 ZnO막의 구조적 변화를 관찰하기로 하였다. Ar:O₂=2:1실험과 동일 조건하에서 Ar와 O₂의 유량 비 변화를 Ar:O₂=1:1로 변화시켰으며 SEM, AFM을 통한 분석을 실시하였다. Fig. 5는 Ar와 O₂의 유량 비를 1:1로 변화하였을 때의 SEM 분석 사진이다.

Fig. 5에서 관찰할 수 있듯이 Ar:O₂=2:1실험에서의 결과와 마찬가지로 보다 저온에서 표면이 smooth하다는 것을 육안으로 확인 할 수 있었으며 공정온도가 증가할수록 surface smoothness가 저하되었으며 R. Groenen등의 연구 결과에서도 공정온도가 증가할수록 원주 상에서 과립 상으로 표면이 변화하였고 표면 평활도가 증가함을 보고하였다. [19] Fig. 6에서 알 수 있듯이 AFM측정으로 이를 확인 할 수 있었다. 이러한 표면 평활도의 개선은 여러 연구진이 보고하고 있으나 표면 평활도의 증가가 구체적으로 ZnO막을 이용한 소자 개발에 있어서 어떠한 의미를 갖는지에 대한 연구는 전무한 상태이며 본 연구진은 이에 대한

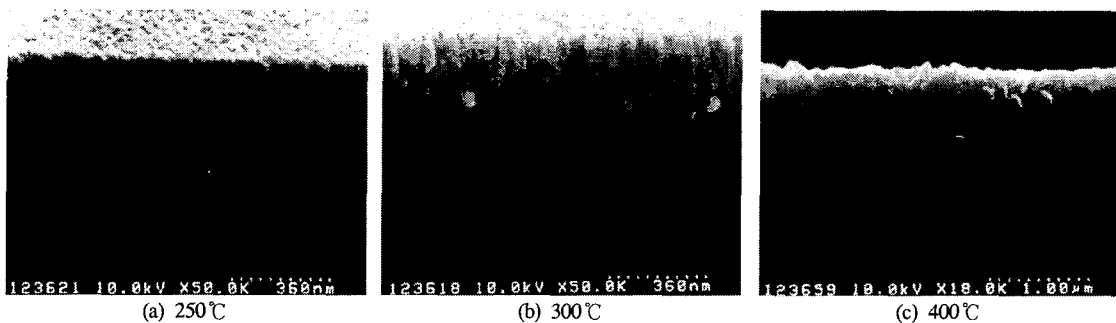


Fig. 5 SEM images of cross-section of ZnO films deposited with Ar:O₂=1:1.

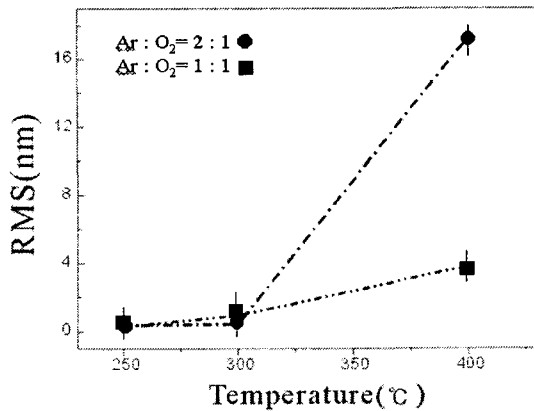


Fig. 6 RMS by AFM.

연구를 추가적으로 실시할 예정이다.

Ar:O₂=2:1과 Ar:O₂=1:1 실험의 분석결과를 비교해 보면 보다 고온(400°C)에서 RMS 값이 증가하여 표면 평활도가 감소함을 알 수 있다(Fig. 6). 그러나 SEM 및 XRD 분석만으로는 Ar와 O₂의 유량 비 변화가 막의 결정성과 표면 평활 도에 결정적인 영향을 준다는 것을 명확히 관찰할 수는 없었다. 그러나 Ar와 O₂의 유량 비 변화에 관계없이 결정성과 표면 평활 도는 공정 온도의 변화에 따라 그 특성이 반비례하였다.

4. 결 론

ZnO 박막을 MOCVD를 이용하여 Si(100) 기판 위에 성장시켰다. 기판 온도는 박막의 결정성과 표면 요철 특성에 영향을 주는 주요 공정 변수로 판명되었다. 공정 온도의 증가에 따라 결정성은 증가하고 400°C에서 약 0.4°의 반치폭을 확보하였다. Ar와 O₂의 유량 비 변화가 박막의 결정성에 큰 영향을 주지는 않았다. 박막의 결정성과 표면 평활 도는 공정 온도가 증가함에 따라 반대의 경향을 가짐이 확인되었다.

감사의 글

This work was supported by grant No.2001-070-2 from the University Basic Research Program of the Ministry of Information and Communication.

참 고 문 헌

- [1] X. W. Sun and H. S. Kwok, *J. Appl. Phys.* **86**, 408 (1999).
- [2] M. Joseph, H. Tabata, and T. Kawai, *J. Appl. Phys.* **74**, 2534 (1999).
- [3] Y. M. Lu, W. S. Hwang, W. Y. Liu, and J. S. Yang, *Mater. Chem. and Phys.* **72**, 269 (2001).
- [4] Akira Yamada, Baosheng Sang, and Makoto Konagai, *Appl. Surface Science* **112**, 216 (1997).
- [5] K. Iwata, P. Fons, S. Niki, A. Yamada, K. Matusubara, K. Nakahara, T. Tanabe, and H. Takasu, *J. Cryst. Growth* **214/215**, 50 (2000).
- [6] N. W. Emanetoglu, C. Gorla, Y. Liu, S. Liang, and Y. Lu, *Mater. Science in Semiconductor Processing* **2**, 247 (1999).
- [7] B. P. Zhang, and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett* **79**, 3953 (2001).
- [8] F. Paraguay D., W. Estrada L., D. R. Acosta N., E. Andrade, and M. Miki-Yoshida, *Thin Solid Films* **350**, 192 (1999).
- [9] Xinqiang Wang, Shuren Yang, Jinzhong Wang, Mingtao Li, Xiuying Jiang, Guotong Du, Xiang Liu, R.P.H. Chang, *J. Cryst. Growth* **226**, 123 (2001).
- [10] T. W. Kim, D. U. Lee, and D. C. Choo, *J. Phys. and Chem. Solids* **62**, 1199 (2001).
- [11] T. W. Kim, Y. S. Yoon, *J. Cryst. Growth* **212**, 411 (2000).
- [12] A. Miyake, H. Kominami, H. Tasuka, H. Kuwabara, Y. Nakanishi, and Y. Hantanka, *J. Cryst. Growth* **214/215**, 294 (2000).
- [13] K. Matsubara, P. Fons, A. Yamada, M. Wantanabe, and S. Niki, *Thin Solid Films* **347**, 238 (1999).
- [14] S. Muthukumar, C. R. Gorla, N. W. Emanetoglu, S. Liang, and Y. Lu, *J. Cryst. Growth* **225**, 197 (2001).
- [15] Won Taeg Lim, and Chang Hyo Lee, *Thin Solid Film* **353**, 12 (1999).
- [16] Z. H. Zhou, M. S. Thesis, M.I.T., U.S.A. 59 (1991).
- [17] Shunichi Hayamizu, Hitoshi Tabata, Hidekazu

- Tanaka, and Tomoji Kawai, *J. Appl. Phys.* **80**, 787 (1996).
- [18] S. Muthukumar, C. R. Gorla, N. W. Emanetoglu, S. Liang, and Y. Lu, *J. Cryst. Growth* **225**, 197 (2001).
- [19] R. Groenen, J. Löffler, P. M. Sommeling, J.L. Linden, E.A.G. Harners, R.E.I. Schropp, and M.C.M. van de Sanden, *Thin Solid Films* **392**, 226 (2001).