

# 자기제한적 표면반응에 의한 ZnO 박막성장 및 기판온도에 따른 박막특성

이두형 · 권새롬 · 이석관 · 노승정\*

단국대학교 응용물리학과, 용인 448-701

(2009년 6월 8일 받음, 2009년 7월 20일 수정, 2009년 7월 20일 확정)

ZnO에 대한 박막증착 연구를 위하여 유도결합 플라즈마 원자층박막증착(inductively coupled plasma assisted atomic layer deposition: ICP-ALD) 장치를 제작하고, 장치에 대한 기본 공정조건을 설정하기 위하여 플라즈마를 유도하지 않은 상태에서 p-type Si(100) 기판 위에 ZnO 박막을 증착하는 다양한 실험을 수행하였다. Zn 전구체(precursor)로는 Diethyl zinc [Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, DEZn]를, 반응가스(reaction gas)로는 H<sub>2</sub>O를, 캐리어(carrier) 및 퍼지가스(purge gas)로는 Ar을 사용하였다. 기판온도 150°C에서 DEZn, H<sub>2</sub>O, Ar의 공급시간을 변화시켜가면서 자기제한적 표면반응(self-limiting surface reaction)에 의한 박막성장조건을 성공적으로 유도하였다. 기판온도를 변화시켜가면서(90~210°C) 증착실험을 반복하여, 본 장치에 대한 ALD 공정온도(thermal ALD process window)를 확립하고 성장된 ZnO박막에 대한 증착특성, 결정성, 불순물 및 내부조성비 등을 조사하였다. ALD 공정온도는 기판온도 110~190°C로써 이 구간에서의 박막 평균증착률은 0.29 nm/cycle로 일정하게 나타났다. 기판온도가 높아질수록 결정성이 향상되어 ZnO(002) 피크가 우세하였다. 모든 ALD 공정온도에서 Zn와 O로만 구성된 고순도의 ZnO 박막을 실현하였는데, 온도가 높아질수록 Zn와 O의 비가 1에 근접하며 안정된 hexagonal wurtzite ZnO 구조의 박막이 성장되었다.

주제어 : ZnO 박막, Atomic layer deposition(ALD), 기판온도, 결정성, 조성비율

## I. 서 론

II-VI 족 화합물 반도체인 ZnO는 상온에서 넓은 에너지(3.37 eV)의 직접밴드갭(direct energy band gap)과 60 meV의 큰 엑시톤 결합에너지(exciton binding energy)를 갖는다. 또한 높은 투명도(transparency), 압전효과(piezoelectric effect), 큰 값의 이동도(high mobility) 그리고 플라스틱(plastic) 및 유연한(flexible) 기판에 응용 가능한 저온공정 등의 많은 장점을 가지므로 투명전자소자, 광전자소자 개발에의 응용재료로 각광받고 있다 [1-10].

ZnO 박막 성장에는 RF스퍼터링법(RF sputtering) [5-6], 졸겔법(sol-gel process) [8], 레이저펄스증착법(pulsed laser deposition: PLD) [9-11], 화학기상증착법(chemical vapor deposition: CVD) [12-15], 원자층박막증착법(atomic layer deposition: ALD) [16-20] 등의 다양한 방법이 이용되고 있다. 특히, ALD는 자기제한적 표면

반응(self-limiting surface reaction)을 반복적으로 실행함으로써 대면적 및 높은 단차피복성(step coverage)을 요구하는 공정에 응용 가능한 장점을 갖고 있다. 최근에 들어 불순물(dopant)을 효과적으로 주입할 수 있는 ZnO 박막 공정법에 대한 관심도 증가하고 있다.

본 연구에서는 ZnO에 대한 박막증착 연구를 위하여 기존의 ALD 장치구조와 다른 유도결합 플라즈마 원자층박막증착(inductively coupled plasma assisted atomic layer deposition: ICP-ALD) 장치를 자체 제작하고, 장치에 대한 기본 공정조건을 설정하기 위하여 플라즈마를 유도하지 않은 상태에서 p-type Si(100) 기판 위에 ZnO 박막을 증착하는 다양한 실험을 수행하였다. 기판온도 150°C에서 자기제한적 표면반응을 효율적으로 유도하는 ZnO 박막 성장 조건을 성공적으로 확립하였으며, 이를 바탕으로 기판온도를 변화시켜가면서(90~210°C) 박막(두께 ~58 nm)의 증착특성 그리고 결정성과 박막내부의 조성비율과의 관계를 조사하였다. 성장된 박막의 증착률은 field-emission

\* [전자우편] sjnoh@dankook.ac.kr

scanning electron microscopy(FESEM)을, 박막의 결정성은 X-ray diffractometer(XRD)를, 박막 내부의 조성비율(Zn, O, etc.)은 Auger electron spectroscopy(AES)를 이용하여 분석하였다.

## II. 실험

Fig. 1은 자체 제작한 ICP-ALD 장치의 개략도이며, 이에 대한 자세한 설명은 이미 보고된 논문에서 수록되어있다 [21]. 본 장치를 이용하여 ZnO 박막을 p-type Si(100) 기판 위에 성장하였다. p-type Si(100) 기판은 아세톤, 메탄올, 에탄올, 순수한 물(deionized water: DI water)의 순서로 각각 5분간 초음파 세척한 후에 BOE(buffered oxide etch) 와 DI water로 희석(1:1)된 용액에 5분간, DI water로 세척, 그리고 질소가스로 건조한 후 반응로(reactor)로 이동하였다.

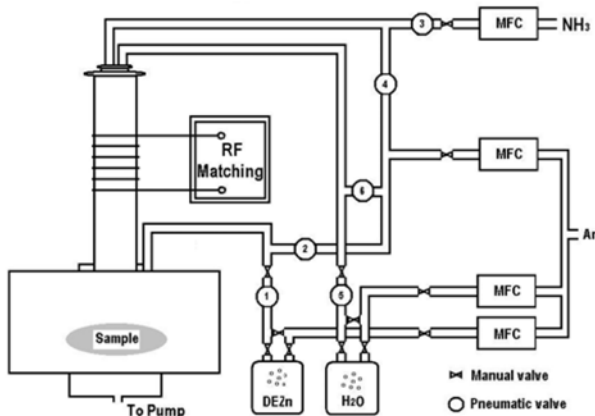


Figure 1. Schematic drawing of an ICP-ALD system.

Diethyl zinc [ $Zn(C_2H_5)_2$ , DEZn]를 Zn전구체 (precursor)로,  $H_2O$ 를 반응가스(reaction gas)로, Ar을 캐리어(carrier) 및 퍼지가스(purge gas)로 사용하였다. 일정한 기화를 위해서 Zn 전구체 와  $H_2O$  는 온도조절이 가능한 캐니스터(canister)에서 각각  $10^\circ C$ 로 유지하였다. 기화된 전구체와 반응가스의 안정된 이송을 위해서 캐니스터와 반응로를 연결하는 라인(line)의 온도는 각각  $65^\circ C$ 로 유지하였다. 초기압력(base pressure)  $\sim mTorr$ , 동작압력(working pressure)  $\sim 500 mTorr$ , 등등의 자세한 공정조건을 Table 1에 나타내었다. 기판온도  $90\sim 210^\circ C$  사이에서 각각 200

cycles(①→②→⑤→⑥: 1 cycle) 반복하여 ZnO박막을 증착하였고, 성장된 박막의 증착률은 FESEM을, 결정성은 XRD를, 그리고 박막 내부의 조성비율은 AES를 이용하여 분석하였다.

Table 1. ALD process parameters for ZnO thin films.

Parameters	Deposition conditions
Precursor, Reactant	$Zn(C_2H_5)_2, H_2O$
Base pressure, Working pressure	$\sim mTorr, \sim 500mTorr$
Substrate material	p-type Si(100)
Substrate temperature	$90\sim 210^\circ C$
Canister temperature	$10^\circ C$
One reaction cycle	DEZn/Ar/ $H_2O$ /Ar
Exposure time(s)	0.1/10/0.1/10
Number of reaction cycles	200cycles

## III. 결과 및 고찰

ICP-ALD 장치를 이용하여 자기제한적 포화 표면반응을 효율적으로 유도할 수 있는 DEZn,  $H_2O$ , Ar 유량에 대한 각각의 공급조건을 찾기 위하여, 초기 ZnO 증착실험에서는 기판의 온도와 반응사이클의 값을 각각  $150^\circ C$ 와 200 cycles로 유지하였다. Fig. 2 (a)와 (b)는 Zn전구체인 DEZn와 반응가스인  $H_2O$ 의 공급시간에 따른 자기제한적 표면반응에 의한 평균증착률을 나타낸다. DEZn와  $H_2O$ 의 공급시간이 각각 0.1초부터 증가함에 따라  $0.29 nm/cycle$ 로 일정하다. 이는 0.1초에서 자기제한적 포화반응이 일어나도록 충분히 DEZn와  $H_2O$ 가 공급되고 있음을 보여준다. 최적화된 공정조건을 확보하기 위하여, 퍼지시간(Ar 가스를 이용)을 2초에서 10초까지 변화시키면서 성장된 박막의 평균 증착률을 조사하였다. 퍼지시간이 6초 이하에서는 증착률이 크게 나타났는데, 이는 전구체와 반응가스가 반응로 내부에서 완전히 제거되지 않은 채로 남게 되어 추가반응 및 불순물을 유도한 것으로 판단된다. 표면에서 반응하고 남은 전구체와 반응체를 충분히 제거하기 위해서 퍼지시간은 10초를 유지하였다. Fig. 2 (c)는 최적화된 공정조건(0.1초/10초/0.1초/10초)에서 성장된 ZnO 박막의 단면 사진이다.

자기제한적 포화 표면반응을 효율적으로 유도하는 공정조건(0.1초/10초/0.1초/10초)에서, 기판온도를  $90\sim 210^\circ C$ 까지 변화시켜가면서 성장된 ZnO 박막의 증착률을 조사하

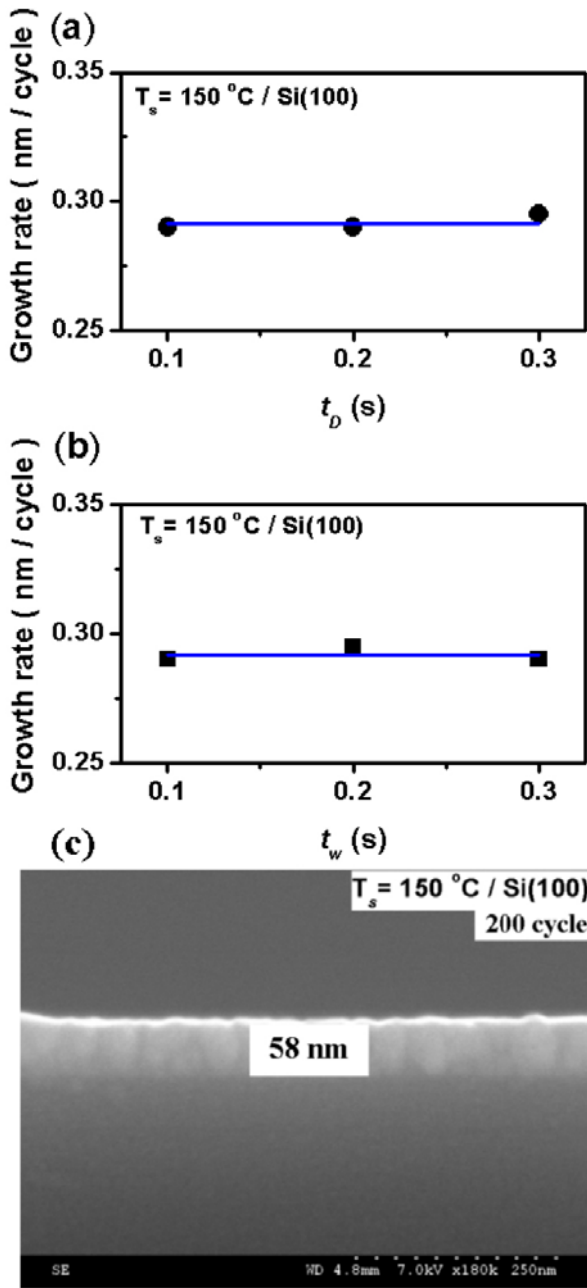


Figure 2. Self-limiting growth rates of ZnO thin films as a function of (a) DEZn exposure time ( $t_d$ ) and (b)  $\text{H}_2\text{O}$  exposure time ( $t_w$ ), and (c) a cross-sectional FESEM image of the film grown after 200 reaction cycles on a p-type Si(100) at  $150^\circ\text{C}$ .

였다. Fig. 3 (a) 는 기판온도에 따라 성장된 ZnO 박막의 평균증착률을 나타낸다. 기판온도  $110^\circ\text{C}$ 까지는 증착률이 증가한다. 이는 낮은 온도에서는 반응물질이 표면에서 화학적 반응을 하는데 필요한 활성화 에너지의 부족으로 자

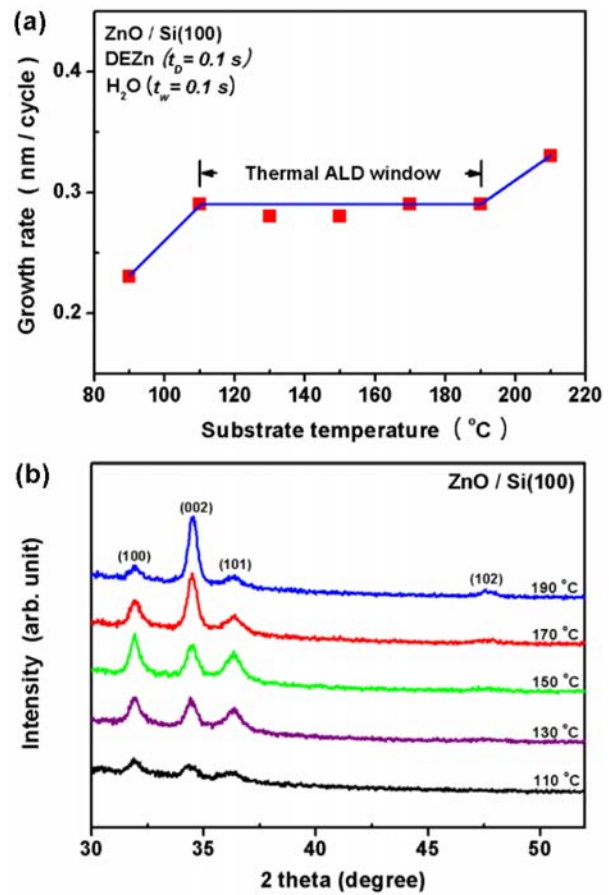


Figure 3. (a) Growth rates and (b) X-ray diffraction patterns of ZnO thin films grown after 200 reaction cycles on a p-type Si(100) substrate at different temperatures.

제한적 포화반응이 완전히 유도되지 않게 되며, 따라서 박막 증착률이 온도에 따라 증가하는 것으로 판단된다.  $110\sim 190^\circ\text{C}$  사이에서는 자기제한적 표면반응에 의한 박막 증착률이  $0.29\text{ nm/cycle}$ 로 거의 일정하게 나타나며,  $190^\circ\text{C}$  이상에서는 증착률이 다시 증가한다. 본 연구결과와 달리 고온영역에서 ZnO 박막의 증착률이 감소하는 연구 결과도 있으며 [20],  $110\sim 190^\circ\text{C}$  사이의 평균증착률도  $0.14\sim 0.28\text{ nm/cycle}$ 로 서로 다르게 나타나고 있다 [16,20]. 이런 차이점에 대한 정확한 이해를 위해서는 좀더 많은 연구가 필요하다. Fig. 3 (b)는 자기제한적 반응에 의한 공정온도구간(thermal ALD window)에서 성장된 ZnO 박막의 결정성을 분석한 결과이다. 성장된 박막은 ZnO (100), ZnO(002), ZnO(101), ZnO(102) 피크들이 함께 나타나지만, 기판온도  $170^\circ\text{C}$  이상에서는 ZnO(002) 피크가 크게 나타난다. 이는 ZnO 박막이 비교적 안정된 hexagonal

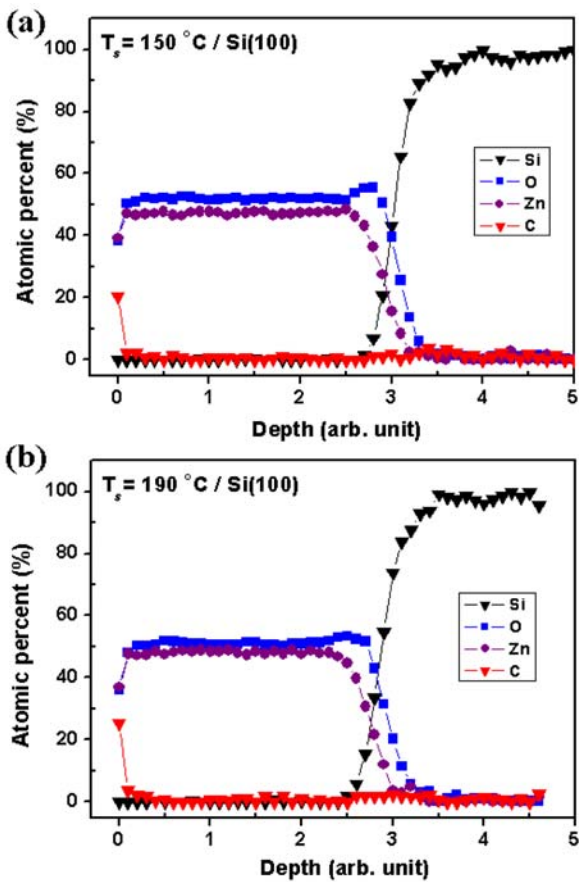


Figure 4. AES depth profiles of ZnO thin films grown after 200 reaction cycles on a p-type Si(100) at (a) 150°C and (b) 190°C.

wurtzite 구조를 형성하면서 기판에 수직하게 성장되고 있음을 의미한다. 또한, wurtzite ZnO구조의 면간 간격  $d$ 는;  $d=0.28$  nm (ZnO(100)),  $d=0.26$  nm (ZnO(002)),  $d=0.247$  nm (ZnO(101)), 등으로 매우 잘 알려져 있으며 [22], 본 연구에서의 평균증착률 0.29 nm/cycle는  $c$  축으로 우선 배향성을 가지는 이상적인 wurtzite ZnO(002) 면간 간격 값보다 약간 크게 나타났다.

박막의 결정성과 박막내부의 조성비율과의 관계를 알아보기 위하여, 기판온도에 따라 성장된 ZnO 박막의 조성성분(Zn, O, etc.)을 분석하였다. Fig. 4 (a)와 (b)는 기판온도 150°C 와 190°C에서 성장된 ZnO 박막의 깊이에 따른 조성성분을 분석한 결과이다. 150°C에서 성장된 다결정 ZnO 박막은 Zn 와 O가 1 : 1.11의 조성비율로 결합하고 있으며, 190°C에서 ZnO(002) 방향으로 우세하게 성장된 박막은 Zn 와 O가 1 : 1.04 의 조성비율로 결합하고 있다. 이는 Zn와 O의 조성비율이 1 : 1에 가깝게 결합될 때, 비교적

안정된 hexagonal wurtzite ZnO 결정구조를 이루면서 박막이 성장됨을 보여준다.

#### IV. 결 론

ZnO 박막성장을 위한 자기제한적 포화 표면반응조건을 성공적으로 확립하였으며, 기판온도에 따른 ZnO 박막의 증착특성, 결정성, 불순물 및 내부조성비에 대하여 연구를 하였다. 자기제한적 포화 표면반응을 유도하는 ALD 공정온도는 기판온도 110~190°C로써 이 구간에서의 박막 평균 증착률은 0.29 nm/cycle로 일정하게 나타났다. 기판온도가 증가할수록 박막의 결정성이 향상되어 ZnO(002) 피크가 우세하였다. 모든 ALD 공정온도에서 Zn와 O로만 구성된 고순도의 ZnO 박막을 실현하였으며, 기판온도가 증가할수록 Zn와 O의 조성비율이 1에 근접하여 안정된 hexagonal wurtzite ZnO결정구조가 형성됨을 확인하였다.

#### 감사의 글

이 연구는 2008학년도 단국대학교 대학연구비 지원으로 연구되었음.

#### 참고문헌

- [1] M. S. Oh, K. Lee, K. H. Lee, S. H. Cha, J. M. Choi, B. H. Lee, M. M. Sung, and S. Im, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 726 (2009).
- [2] Y. S. Rim, S. M. Kim, I. H. Son, W. J. Lee, M. K. Choi, and K. H. Kim, *J. Kor. Vac. Soc.* **17**, 102 (2008).
- [3] M. I. Kang, M. W. Kim, Y. G. Kim, J. W. Ryu, and H. O. Jang, *J. Kor. Vac. Soc.* **17**, 204 (2008).
- [4] H. Ryu, *J. Kor. Vac. Soc.* **18**, 73 (2009).
- [5] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, and G. Nunes, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1117 (2003).
- [6] Elvira M. C. Fortunato, Pedro M. C. Barquinha, Ana C. M. B. G. Pimentel, Alexandra M. F.

- Goncalves, Antonio J. S. Marques, Rodrigo F. P. Martins, and Luis M. N. Pereira, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2541 (2004).
- [7] S. J. Park and S. O. Song, *J. Kor. Vac. Soc.* **17**, 538 (2008).
- [8] H. C. Cheng, C. F. Chen, and C. Y. Tsay, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 012113 (2007).
- [9] E. Bellingeri, D. Marre, I. Pallecchi, L. Pellegrino, and A. S. Siri, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 012109 (2005).
- [10] S. Christoulakis, M. Suchea, M. Katharakis, N. Katsarakis, E. Koudoumas, and G. Kiriakidis, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **10**, 331 (2005).
- [11] X. Q. Wei, B. Y. Man, M. Liu, C. S. Xue, H. Z. Zhuang, and C. Yang, *Physica B* **388**, 145 (2007).
- [12] N. H. Nickel and F. Friedrich, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 211905 (2005).
- [13] X. Li, B. Keyes, S. Asher, S. B. Zhang, S. H. Wei, and T. J. Coutts, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 122107 (2005).
- [14] J. W. Seo, J. W. Park, K. S. Lim, J. H. Yang, and S. J. Kang, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 223505 (2008).
- [15] Z. Y. Xiao, Y. C. Liu, R. Mu, D. X. Zhao, and J. Y. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 052106 (2008).
- [16] J. Lim and C. Lee, *Thin Solid Films* **515**, 3335 (2007).
- [17] M. Scharrer, X. Wu, A. Yamilov, H. Cao, and R. P. H. Chang, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 151113 (2005).
- [18] M. Schuisky and J. W. Elam, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 180 (2002).
- [19] L. Dunlop, A. Kursumovic, and J. L. MacManus-Driscoll, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 172111 (2008).
- [20] S. J. Lim, S. Kwon, and H. Kim, *Thin Solid Films* **516**, 1523 (2008).
- [21] D. H. Lee and S. J. Noh, *J. Kor. Vac. Soc.* **16**, 110 (2007).
- [22] U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoc, *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).

## Self-Limiting Growth of ZnO Thin Films and Substrate-Temperature Effects on Film Properties

D. H. Lee, S. R. Kwon, S. K. Lee, and S. J. Noh\*

*Department of Applied Physics, Dankook University, Yongin 448-701*

(Received June 8, 2009, Revised July 20, 2009, Accepted July 20, 2009)

An inductively coupled plasma assisted atomic layer deposition(ICP-ALD) system has been constructed for the deposition of ZnO thin films, and various experiments of ZnO thin films on p-type Si(100) substrates have been carried out to find the self-limiting reaction conditions for the ICP-ALD system under non-plasma circumstances. Diethyl zinc[Zn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, DEZn] was used as the zinc precursor, H<sub>2</sub>O as the oxidant, and Ar as the carrier and purge gas. At the substrate temperature of 150°C, atomic layer deposition conditions based on self-limiting surface reaction were successfully obtained by series of experiments through the variation of exposure times for DEZn, H<sub>2</sub>O, and Ar. ZnO deposition was repeated at different substrate temperatures of 90~210°C. As a result, the thermal process window(ALD window) for ZnO thin films was observed to be 110~190°C and the average growth rate was measured to be constant of 0.29 nm/cycle. Properties of the film's microstructure and composition(Zn, O, etc.) were also studied. As the substrate temperature increases, the crystallinity was improved and ZnO(002) peak became dominant. The films deposited at all temperatures were high purity, and the films deposited at high temperatures had the composition ratio between Zn and O closer to one of a stable hexagonal wurtzite structure.

Keywords : ZnO thin film, Atomic layer deposition(ALD), Substrate temperature, Crystallinity, Composition ratio

\* [E-mail] sjnoh@dankook.ac.kr