

## MOCVD에 의한 ZnO 합성에서 기체혼합비가 박막의 물성에 미치는 영향

서문규<sup>1,a</sup>, 이종인<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 청주대학교 응용화학과

### Effects of Gas Mixing Ratio on the Properties of Thin Films in the ZnO Synthesis by MOCVD

Kyu Seomoon<sup>1,a</sup> and JongIn Lee<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Applied Chemistry, Cheongju University, Cheongju 360-764, Korea

(Received January 7, 2013; Revised January 16, 2013; Accepted January 18, 2013)

**Abstract:** ZnO thin films were synthesized on Si substrates by MOCVD using diethyl zinc as a precursor. Effects of O<sub>2</sub>/DEZ gas mixing ratio on the growth rate, surface morphology, preferred orientation, and electrical properties of the ZnO thin films were investigated with SEM, XRD, and Hall measurement. The surface reflectance variations of ZnO thin films were analyzed using laser-photometer apparatus. As the O<sub>2</sub>/DEZ mixing ratio increased, growth rate and  $I_{(002)}/I_{(101)}$  in XRD of ZnO thin films decreased, and the crystal structure was changed from columnar to planar structure. All ZnO films deposited at various CVD conditions exhibited c-axis (002) plane preferred orientation. The electrical properties of ZnO thin films mainly depended on the carrier mobility.

**Keywords:** ZnO, MOCVD, DEZ, O<sub>2</sub>/DEZ Gas Mixing Ratio

#### 1. 서 론

산화아연(ZnO)은 우수한 전기적, 광학적 특성을 가지고 있어 표면 음향소자, 투명 전극, 압전소자 등 여러 분야에서 널리 이용되고 있고, Al을 도핑하면 투명 전도성 산화막으로 쓸 수 있어 최근 태양전지용으로도 각광받는 재료이다 [1]. ZnO 박막을 증착하는 방법으로는 스퍼터링을 이용한 물리기상증착법 [2]과 화학기상증착법 [3,4]이 널리 사용되는데, 공정 편리

성 때문에 주로 스퍼터링 법에 의해 제조하지만 성장 속도 면에서는 화학기상증착법이 유리하다.

본 실험에서는 diethyl zinc (DEZ)를 전구체로 사용하여 유기금속 화학기상증착법 (metal-organics chemical vapor deposition, MOCVD)으로 ZnO 박막을 Si 기판 위에 합성하였다. 본 연구에서는 산소 공급량 또는 DEZ 공급량을 조절하는 2가지 서로 다른 방법으로 O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비를 조절하였으며, O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비가 박막의 성장 속도, 표면 형상 및 결정성, 전기적 특성에 미치는 영향을 SEM, XRD, Hall 측정 등을 이용하여 조사하였다. 필름이 증착되는 동안의 표면 반사도 변화를 레이저-포토미터를 사용해 *in-situ*로 측정하여 필름의 성장 속도와 필름 성장 과정의 균일성 등을 조사하였다.

a. Corresponding author; smkyu@cju.ac.kr

## 2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 반응기를 그림 1에 나타내었다. 반응기는 스테인리스강을 사용하여 내경 4 cm, 높이 2 cm (부피 25 cm<sup>3</sup>)로 제작하였다. 반응기의 위, 아랫면은 석영 판을 설치하여, 기판의 표면반사도 측정을 위한 레이저 빛과 기판의 온도 조절을 위한 할로젠 램프 빛이 통과할 수 있도록 하였다.

ZnO 합성을 하기 위한 Zn 전구체로는 DEZ를, 산소는 고순도 O<sub>2</sub>를 사용하였다. DEZ는 버블러에 넣고 고순도 Ar을 이송기체로 사용하여 반응기 내로 유입하였다. 항온조 내에서 전구체의 증기압은 일정하게 유지되기 때문에 버블러 내부 압력을 조절하면 DEZ와 Ar의 혼합비를 원하는 값으로 조절할 수 있다.

기판으로는 Si (100) 웨이퍼를 10×10 mm<sup>2</sup> 크기로 잘라 사용하였다. 기판의 온도는 반응기 아래쪽에 설치한 할로젠 램프의 복사열을 이용하여 가열하였다.

기판의 표면반사도 *in-situ* 측정을 위해서 반응기 위쪽에 레이저 (레이텍 LTD20-6505DG)와 포토미터 (Edmond optical korea R54-038)를 설치하고 일정한 출력의 레이저 빛을 입사하여 반사되는 빛의 강도를 검출하였다. 증착반응이 진행되어 ZnO 막이 생성됨에 따라 반사도의 최대-최저치가 반복적으로 나타나는 간섭 패턴을 얻을 수 있으며, 최대 또는 최소 반사도를 보이는 두 면 사이의 거리  $d$ 는  $d = N\lambda/2n\cos\theta$  식을 이용하면 구할 수 있다 [5]. 이때, 레이저 빛의 파장  $\lambda = 625$  nm, 입사각  $\theta = 8.5^\circ$ ,  $N = 1$ , ZnO의 굴절률  $n = 2.0$ 을 대입하면  $d \approx 160$  nm이다. 박막 두께에 따른 영향을 최소화하기 위해 모든 조건에서 3번의 최대 반사도 값이 얻어질 때까지 증착반응을 진행하여 480 nm의 두께의 박막을 제조하였다.

본 연구에서는 기판 온도 400°C, 반응 압력 40 Pa, 총 공급 유량 30 sccm의 동일한 CVD 반응 조건에서

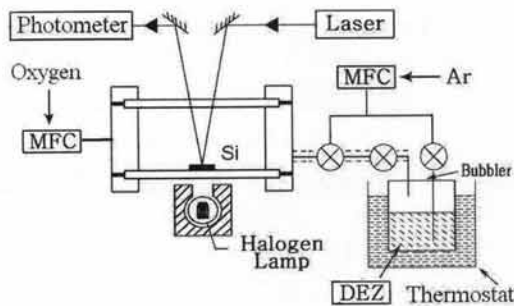


Fig. 1. Schematic drawing of the MOCVD system.

O<sub>2</sub>/DEZ 공급비만을 변화시켜 실험을 수행하였다. DEZ의 공급량은 일정하게 하고 O<sub>2</sub> 공급량을 변화시키는 방법으로 O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비를 10~150까지, O<sub>2</sub> 공급량은 일정하게 하고 DEZ 공급량을 변화시키는 방법으로 O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비를 11~222까지 변화시켜 실험하였다. O<sub>2</sub> 또는 DEZ 유량을 변화시키는 과정에서 유량의 차이가 생기는 부분은 O<sub>2</sub> 공급 라인에 Ar을 추가로 공급하는 방법으로 총 유량이 일정하게 유지되도록 조절하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 표면반사도 및 성장속도 측정

ZnO 증착반응이 진행되는 동안의 표면반사도 변화를 레이저-포토미터 장치로 측정하여 그림 2에 나타내었다. DEZ 공급량을 일정하게 하고 O<sub>2</sub> 공급량을 조절시켜 실험한 그림 2(a)를 보면, O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비가 증가함에 따라 표면반사도 간섭 패턴의 반복 주기가 약 20% 정도 길어지는 것을 확인할 수 있으며, 이는 ZnO 박막의 성장속도가 느려지는 것을 의미한다. 그러나 이 값은 O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비가 15배 변한 것에 비하면 큰 차이를 보이지는 않았다. 반면 DEZ 공급량을

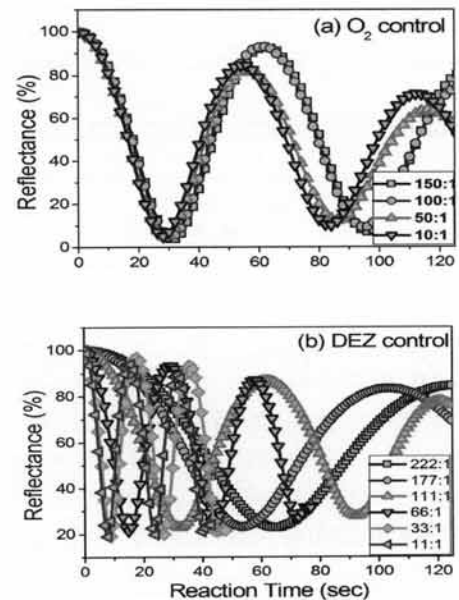


Fig. 2. Surface reflectance patterns of ZnO films deposited at various O<sub>2</sub>/DEZ gas mixing ratio. (a) O<sub>2</sub> control condition, (b) DEZ control condition.

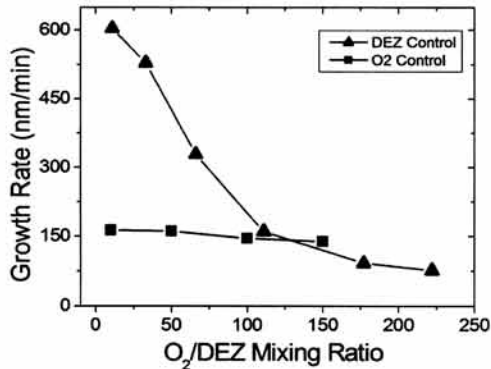


Fig. 3. Effects of O<sub>2</sub>/DEZ gas mixing ratio on the growth rate of ZnO thin films.

조절시켜 실험한 그림 2(b)를 보면, O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비 222에서 125초이던 반복 주기가 혼합비 11에서는 16초로 무려 7.8배의 차이를 보여 O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비가 증가하면 ZnO 박막의 성장속도가 현저히 감소함을 확인할 수 있었다.

최댓값과 최솟값 사이의 시간, Δt는 반응시간이 경과할수록 약간 증가하였지만 ± 10% 이내에서 비슷한 결과를 보여, ZnO 박막이 비교적 균일한 속도로 성장함을 확인할 수 있었다. 또한 반응시간이 경과할수록 최대반사도가 최초의 반사도보다 약간 감소하는 것은 레이저 빛의 일부가 ZnO 층에서 흡수되거나 혹은 표면 거칠기에 의해 산란되기 때문이다.

표면반사도 패턴으로부터 ZnO 박막 성장속도를 구하여 그림 3에 나타내었다. O<sub>2</sub> 공급량을 변화시켜 O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비를 10에서 150으로 15배 증가시킨 경우 성장속도는 165 nm/min에서 139 nm/min로 14% 감소하였다. 반면 DEZ 공급량을 변화시켜 O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비를 11에서 222로 22배 증가시킨 경우에는 성장속도가 603 nm/min에서 77 nm/min로 87%나 감소하였다. O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비 100 이상의 영역에서는 두 경우 모두 성장속도가 150 nm/min 이하로 감소하고 비슷한 값을 보이는 반면, O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비가 10 정도로 낮은 경우에는 공급비 조절 방법에 따라 165 nm/min에서 603 nm/min로 무려 4 배의 성장속도 차이를 보였다. 이는 O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비를 조절하는 방법에 따라 반응기로 유입되는 DEZ의 유량이 달라지기 때문이다. O<sub>2</sub> 공급량을 변화시킨 경우에는 DEZ의 유량이 0.1 sccm로 일정한 반면, DEZ 공급량을 변화시킨 경우에는 DEZ의 유량이 1.8~0.08 sccm으로 달라진다.

즉, ZnO 박막의 성장속도는 O<sub>2</sub>/DEZ 공급비보다 공급되는 DEZ양에 훨씬 크게 의존함을 알 수 있었다. 또한 O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비가 증가할수록 성장속도가 감소하는 이유는 산소 농도가 증가하면 반응성이 좋은 DEZ와 기상에서 반응할 확률이 높아져 기판에 도달하는 DEZ의 농도가 감소하기 때문으로 추정된다.

### 3.2 표면형상 분석

다양한 O<sub>2</sub>/DEZ 공급비 조건에서 증착된 박막 표면 및 파단면의 SEM 사진을 그림 4와 5에 보였다. 그림 4는 O<sub>2</sub> 공급량을 변화시켜 실험한 경우로서, O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비가 10인 경우(a)에는 columnar 구조의 결정들이 성장하였으며, 혼합비 50(b), 100(c)의 경우에는 기둥에 층상 결정이 기판 표면과 나란한 방향으로 형성되고 결정면이 발달되어 있는 모습을 확인할 수 있었다. 한편 혼합비 150(d)에서는 결정형태가 기둥 모양에서 크게 달라져 기판에 수직인 방향으로 판상 결정들이 형성되었다. O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비가 낮은 경우에 생성되는 기둥들은 직경이 70~80 nm 내외이며, 혼합비가 감소함에 따라 기둥 결정들 사이의 빈 공간들이 점차 늘어나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 그림 2(a)의 표면반사도 패턴에서 반응 시간이 경과할수록 최대 반사도 값이 감소하는 경향과도 잘 일치한다. 즉 O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비가 감소할수록 columnar 결정 사이 사이에 빈 공간이 많이 생기며, 그로 인해 표면 반사도를 측정하기 위한 레이저 빔이 더 많이 산란되므로 간섭 패턴의 최대 반사도 값이 점차 감소하게 된다고 여겨진다.

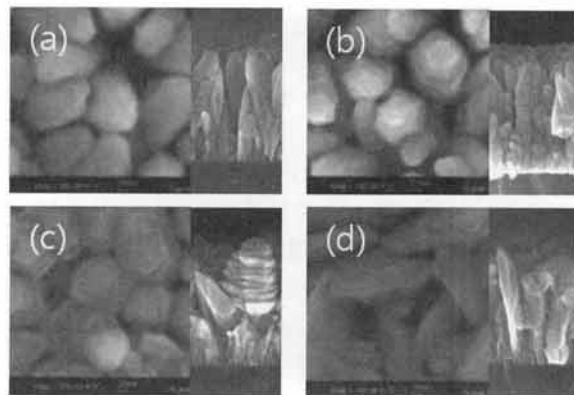
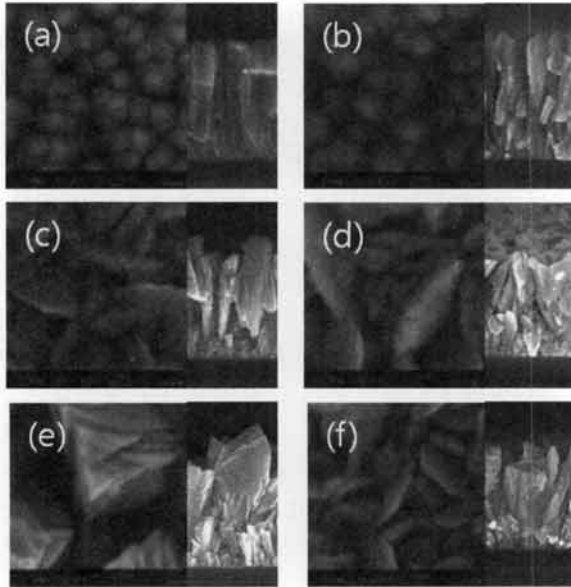


Fig. 4. SEM images of ZnO films deposited at the various O<sub>2</sub>/DEZ gas mixing ratio controlled by O<sub>2</sub> flow rate. O<sub>2</sub>/DEZ ratio: (a) 10, (b) 50, (c) 100, (d) 150 (— left: 40 nm, right: 80 nm).



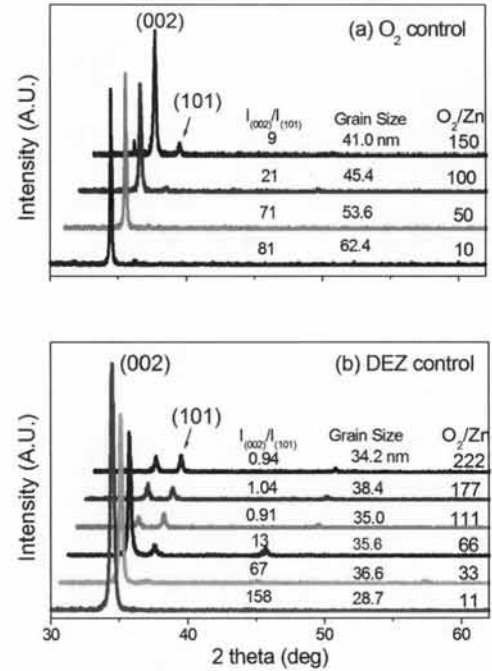
**Fig. 5.** SEM images of ZnO films deposited at the various O<sub>2</sub>/DEZ mixing ratio controlled by DEZ flow rate. O<sub>2</sub>/DEZ ratio: (a) 11, (b) 33, (c) 66, (d) 111, (e) 177, (f) 222 (— left: 40 nm, right: 80 nm).

그림 5는 DEZ 공급량을 변화시켜 O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비를 조절한 경우의 SEM 사진이다. 혼합비가 낮은 영역에서는 columnar 구조를 보이다가 혼합비 100 이상의 영역에서는 수직 방향의 판상 구조로 성장하여, O<sub>2</sub> 공급량을 조절하여 실험한 그림 4의 결과와 같은 경향을 보였다. 그러나 그림 5(a), (b)를 보면 기둥의 크기는 약 40 nm로서 그림 4의 70~80 nm에 비해서는 결정의 크기는 감소하였다.

**3.3 결정성 및 우선성장 방위**

각 조건에서 증착된 ZnO 박막의 XRD 분석 결과를 그림 6에 나타내었으며, 분말법으로 측정된 JCPDS의 ZnO (100), (002), (101) 결정면의 강도비 [6]와 표면 에너지 [7]를 표 1에 나타내었다.

그림 6의 결과를 보면 ZnO (002) 면의 회절피크가 매우 강하게 검출되어, 증착된 ZnO 박막은 뚜렷한 c-축 우선성장 방위를 보임을 확인할 수 있었다. 이는 CVD에 의한 ZnO 합성에서 자주 관측되는 결과로서 [1], 표 2에서 보듯 (002)면의 표면에너지가 가장 낮기 때문이다. 그림 4, 5의 SEM 사진에서도 columnar 모양의 결정을 잘 관측할 수 있다. 그러나



**Fig. 6.** XRD patterns of ZnO films deposited at various O<sub>2</sub>/DEZ gas mixing ratios controlled by (a) O<sub>2</sub> (b) DEZ flow rate.

**Table 1.** JCPDS data [6] and surface energy [7] of ZnO (hkl) planes.

(hkl)	JCPDS data		$\gamma$ (J/m <sup>2</sup> )
	2 $\theta$	Intensity	
100	31.771	0.544	3.4
002	34.419	0.391	1.6
101	36.255	1	2.0

O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비가 증가하면 2 $\theta$  36.3°에서 ZnO의 (101)면의 회절피크가 추가로 검출되며, 그림 6(b)의 O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비 111 이상의 조건에서는 두 결정면이 거의 비슷한 강도로 검출되었다. 두 결정면의 강도비, I<sub>(002)</sub>/I<sub>(101)</sub>를 구하여 그림 6에 표시하였다. 모든 경우 JCPDS 분말법에서의 강도비 0.39에 비해서는 큰 값을 보이므로 (002) 면 우선성장함을 알 수 있었다. 그러나 O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비가 증가할수록 I<sub>(002)</sub>/I<sub>(101)</sub> 강도비가 감소하는 일관된 경향을 보였다.

그림 4, 5의 SEM 결과와 그림 6의 XRD 결과를 종합하여 살펴보면, columnar 형태의 결정이 성장한 그림 4(a), (b), (c)와 그림 5(a), (b)의 경우에는 XRD 분석에서 (002)면 회절 피크만이 검출되어 완전한 c-

축 우선성장을 하였음을 알 수 있고, SEM과 XRD 분석 결과가 서로 잘 일치하였다. 또한 columnar 구조에서 벗어나 기판에 수직인 방향으로 판상 결정들이 형성된 그림 4(d), 그림 5(d~f)의 경우에는 ZnO (101)면이 기판과 평행한 방향으로 성장하였음을 알 수 있었다. 또한 그림 6(a)에서 보듯 O<sub>2</sub> 공급량을 변화시킨 경우에는 XRD 피크강도가 O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비에 따라 약간 감소하였지만, DEZ 공급량을 조절한 그림 6(b)에서는 혼합비가 증가할수록 회절 피크 강도가 현저히 감소하였다. (002)면의 회절 각도와 반치폭을 이용하여 Scherer 식 [8] 으로부터 결정입자의 크기를 계산하여 그림 6에 표시하였다. O<sub>2</sub> 공급량을 변화시켜 O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비를 조절한 경우(그림 6(a))에는 O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비가 증가하면 62.4 nm에서 41 nm로 결정립의 크기는 감소하였다. 반면 DEZ 공급량을 변화시켜 O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비를 조절한 경우(그림 6(b))에는 그림 5의 SEM 사진에서 보듯이 대체로 입자의 크기가 감소하였으며, 35 nm 근처에서 비슷한 값을 보여 SEM 분석 결과와 잘 일치하였다.

### 3.4 전기적 특성 - Hall 측정

박막의 전기적 특성을 분석하기 위해 Hall 측정을 수행하였고, 전기전도도, 캐리어 농도, 이동도를 각각 구하여 그림 7에 도시하였다. ZnO 박막의 전기전도도는 O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비에 따라 증가하여 혼합비 111에서 약 50 Ω<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>의 최고치를 보인 후 다시 감소하였다. Hall 측정을 통해 캐리어 농도와 캐리어 이동도를 각각 분석한 결과, 캐리어 농도는 O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비와 무관하게 1.0×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>의 거의 일정한 값을 보이는 반면, 캐리어 이동도는 전기전도도와 동일한 경향을 보였다. 따라서 ZnO 박막의 전기전도도는 주로 캐리어 이동도에 의해 결정됨을 알 수 있었다.

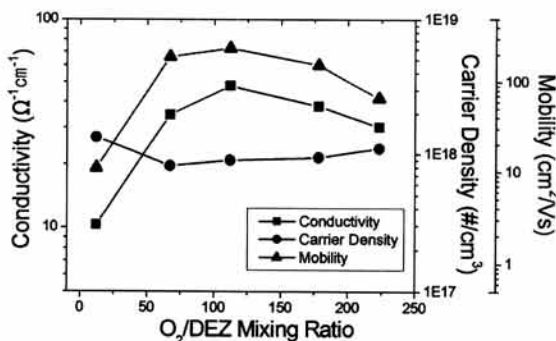


Fig. 7. Effects of O<sub>2</sub>/DEZ mixing ratio on the electrical properties of ZnO thin films.

## 4. 결론

MOCVD 법에 의한 ZnO 박막 합성에서 O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비가 박막의 물성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비가 증가하면 ZnO 박막의 성장 속도는 감소하였으며, O<sub>2</sub> 공급량보다는 DEZ 공급량의 변화에 훨씬 크게 의존하였다.
- (2) O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비가 낮은 경우에는 columnar 결정형태가 주로 생성되며 100% (002)면 우선성장하였고, 혼합비가 증가하면 판상 결정이 주로 생성되며 XRD 분석에서 (101)면이 함께 나타났다.
- (3) O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비가 증가하면 XRD의 I<sub>(002)</sub>/I<sub>(101)</sub> 피크 강도비가 점차 감소하였다.
- (4) ZnO 박막의 전기전도도는 O<sub>2</sub>/DEZ 혼합비 111에서 가장 우수하였으며, 전기전도도는 캐리어 농도보다는 캐리어 이동도에 의존하여 결정되었다.

## 감사의 글

이 논문은 2010~2012학년도에 청주대학교 산업과 학연구소가 지원한 학술연구조성비 (특별연구과제)에 의해 연구되었음.

## REFERENCES

- [1] K. Ellmer, A. Klein, and B. Rech, *Transparent Conductive Zinc Oxide* (Springer-Verlag, Berlin, 2008) p. 235.
- [2] J. W. Xu, H. Wang, M. H. Jiang, and X. Y. Liu, *Bull. Mater. Sci.*, 33, 119 (2010).
- [3] J. H. Liang, H. Y. Lai, and Y. J. Chen, *Appl. Surf. Sci.*, 256, 7305 (2010).
- [4] S. K. Panda and C. Jacob, *Bull. Mater. Sci.*, 32, 493 (2009).
- [5] M. Ohring, *Material Science of Thin Films* (Academic Press, San Diego, 2002) p. 567.
- [6] JCPDS 65-3411
- [7] P. Singh, A. Kumar, Deepak, and D. Kaur, *J. Crystal Growth*, 306, 303 (2007).
- [8] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction* (Addison-Wesley, Reading, 1978) p. 102.