

## 열 CVD법에 의한 ZnO 박막의 저온 합성에 관한 연구 —초산아연을 원료로 하는 박막 합성—

박흥철 · 문 희 · 정상철

전남대학교 공과대학 공업화학과  
(1991년 1월 31일 접수, 1991년 7월 11일 채택)

## Preparation of Zinc Oxide Thin Film by Thermal Chemical Vapor Deposition —Synthesis of Thin Film from Zinc Acetate—

Heung Chul Park, Hee Moon and Sang Chul Jung

Department of Chemical Technology, Chonnam National University  
(Received 31 January 1991; accepted 11 July 1991)

### 요 약

기존의 MOCVD법에서 사용한 원료의 문제점을 개선하기 위한 일환으로, 값이 싸고 취급이 용이한 초산아연  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 을 원료로 선택하여 열 CVD법에 의해서 C축 배향성이 우수한 ZnO 박막을 상압과 비교적 낮은 반응온도에서 빠른 성장속도로 합성하였다. ZnO 박막은  $250^\circ\text{C}$  이상으로부터 성막이 시작되었고, 온도가 올라갈수록 적층량이 증가하였다. 적층속도에 대하여 carrier gas( $\text{N}_2$ )의 유속,  $\text{O}_2$ 의 유속이 변수로 작용하였으며, 산소가 존재하지 않은 조건하에서도 성막이 가능하였다.

**Abstract**—For the purpose of improving the use of raw materials, zinc acetate-2-water which is cheap and easy to handle was used to synthesize ZnO thin films by thermal CVD method, which gave a good C-axis orientation even at atmospheric pressure and at relatively low temperature. The formation of ZnO films starts from  $250^\circ\text{C}$  and the deposition rate increases with increasing reaction temperature. The rate of deposition was affected by flow rates of  $\text{N}_2$  and  $\text{O}_2$ . Without the flow of  $\text{O}_2$ , the oxygen required in synthesizing ZnO films was partially supplied by zinc acetate-2-water itself.

### 1. 서 론

산화아연은 분체로서 백색안료 등에 널리 이용되어 왔으나, Scharowsky[1]에 의하여 ZnO 단결정이 합성된 이래로 결정구조와 상관되는 물성연구가 활발히 진전되어 박막재료로서 매우 주목되고 있다[2]. 특히 C축 배향성 박막은 뛰어난 압전효과 밝혀져서[3] 탄성표면파 소자로서의 실용성이 높이 평가되고 있다[4].

ZnO는 n형 반도체이며, 값이 싸기 때문에 가스검출 소자나 가변저항소자로서 유망할 뿐 아니라, 광도전체(光導電體)로서 전자사진의 감광재료 등에 폭넓은 용도가 알려지고 있다[5].

현재, ZnO막의 제조에는 rf 마그네트론 스퍼터법과 같은 PVD법이 주로 이용되어 왔다[6]. 그러나, PVD법에서 얻어지는 박막은 고속입자의 기여가 크기 때문에 기판표면의 손상이 많아 박막제품의 결함률이 매우 높다

[7]. 한편으로 CVD법에 의한 금속산화물 박막제조가 검토되고 있다[8-10]. CVD법은 공정의 간이화, 저온화, 제어성이 우수하기 때문에 박막공정의 신기술개발에 장래성 있는 매우 유용한 방법으로 등장하고 있다.

CVD 법에서는 다양한 원료물질의 선정으로 기판온도 조작의 저온화가 가능한 MOCVD법이 고려되어 ZnO 박막 합성법으로 유기알킬금속이 아연의 공급원으로 이용하는 연구가 이루어 졌다[11]. 그러나, 이 유기알킬금속은 값이 고가이고 공기와 접촉하면 발화하는 문제점 등을 가지고 있다[12, 13].

본 연구는 MOCVD법의 원료로 초산아연을 이용하여 상압, 저온, 질소기류 및 산소공급 등의 조건하에서 ZnO 박막을 합성하고 공정의 저온화와 합성조건을 중심으로 박막의 막질을 반응화학적 관점에서 조사 검토하였다.

## 2. 실험

원료는 초산아연( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; Shenyo Pure Chem. Co., LTD, GR급)을, 적층기판으로는 현미경용 soda-lime-silica 슬라이드 유리(Superior, W. Germany, 76×26 mm), borosilicate 유리(Corning Co., 2948), 그리고 silicon wafer(Osaka Titanium Co., p-type)를 사용하였으며, carrier gas로  $\text{N}_2$ , 반응기체로  $\text{O}_2$ 를 각각 이용하였다. 반응기는 외부 가열형 hot wall system으로 내경 50 mm, 길이 300 mm의 pyrex관을 사용하여 수평형 유통식으로 제작하고, 입구에서 일정량의 전달가스가 곧바로 출구에 도달하도록 조작하였다(전달가스 선속; 12.3-15.3 cm/min). 반응기의 온도제어는 막질형성의 중요한자이기 때문에 반응관내의 온도구배를 줄이고 일정온도를 유지하기 위해서 예열온도를 260-270°C로 설정하여 반응관내의 균일한 온도 분포가 형성되도록 하였다. 실험온도는 공정의 저온화에 해당하는 범위 250-500°C로 설정하고, 원료는 수평으로 장착된 sample pot에 일정량을 담아서 실험하였으며, carrier gas( $\text{N}_2$ )는 예열 부분에, 그리고 반응기체( $\text{O}_2$ )는 적층 부분에 노즐(nozzle)을 이용하여 각각 주입하였다(반응기체 선속; 50-250 cm/min). 유속은 전달가스의 양에다 반응기체의 양을 합쳐 250-550 cc/min 범위에서 각각 소요 유속으로 설정하였으며, 일단 유속이 설정되면 반응 중 일정한 공급속도가 되도록 하였고 반응기의 압력은 상압(1 bar)으로 유지하였다. 실험장치를 Fig. 1에 도시하였다.

원료는 열분석 장치(Seiko TG/DTA 300, Japan)를 이용하여 초산아연의 초기 열분해과정을 관찰하였으며, 적층실험 전후의 기판의 중량을 자동천칭(Sartorius 2434)을 이용하여 그 변화량으로부터 적층속도를 산정

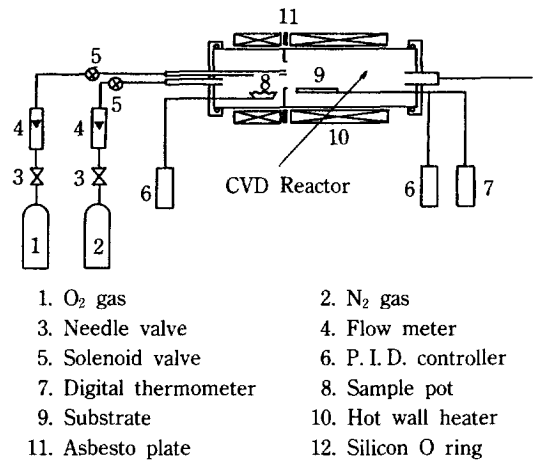


Fig. 1. Schematic diagram of CVD apparatus.

하였다. 적층된 박막의 단면과 표면을 주사형 전자현미경(JEOL Co., JSM-35C, Japan)으로 관찰하여 막의 국소(local) 적층두께와 grain size를 측정하였으며, 적층된 박막의 결정상태를 X-ray diffractometer(Geigerflex Rigaku, Japan)를 이용하여 조사하였다. 적층된 박막의 화학조성은 ESCA(ESCALAB MK II VG Scientific)를 이용하여 광역 스펙트럼 분석과 심층방향 분포분석으로 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

CVD형성 박막을 device로 이용하는 경우, 막질평가가 성장조건 설정에 감안되어야 한다. 일반적인 박막의 막질평가에는 용도에 따라서 요구되는 품질이나 성능을 만족시키는 실용상의 의미에서 박막의 두께, 결정배향, 밀도 및 분포, 조성 등이 주요한 대상이 된다. 또 박막의 성장은 적층의 속도과정에 크게 의존됨으로 성장의 반응화학적 거동을 중심으로 실험결과를 해석하고자 하였다.

### 3-1. 적층에 미치는 반응온도의 영향

TG/DTA를 이용한 초산아연2수화물에 대한 승온조건 15°C/min와 공기의 흐름 20 cc/min에서 열분해한 결과를 Fig. 2에 수록하였다. TG 곡선에 나타나는 결정수의 탈수에 따른 급격한 기울기의 무게감소를 곡선상의 정류점(停留點)에서 산정한 화학량론적 중량감소의 이론치와 본 실험치는 잘 일치함을 보여주었다.

DTA 곡선의 첫째 흡열 peak는 결정수 탈수에 알맞은 온도 110°C 근처의 열거동을 분명히 하고 있다. 또 승온에 따른 TG 곡선은 초산아연의 융점 237°C를 넘으

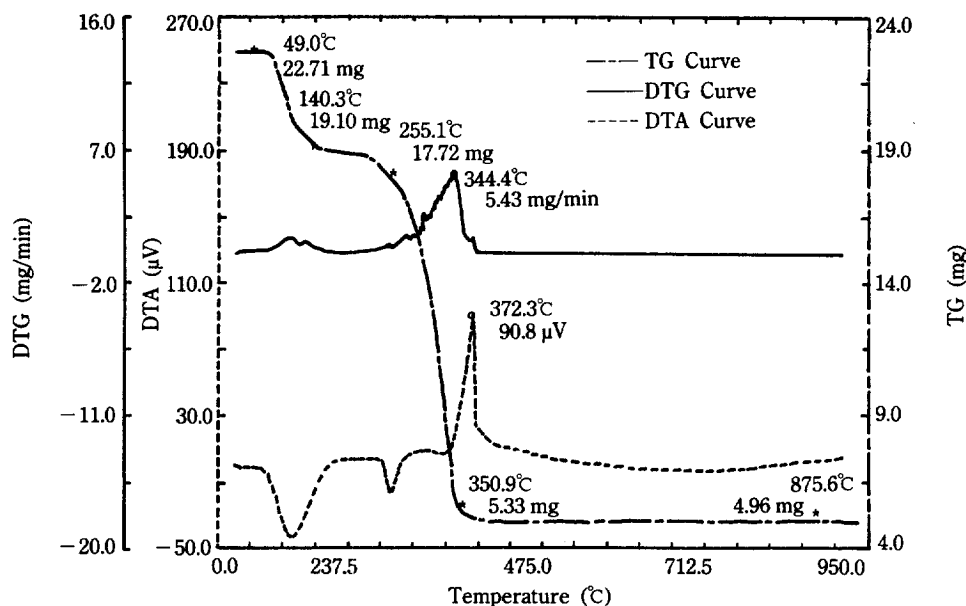
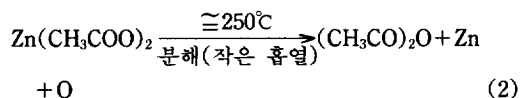
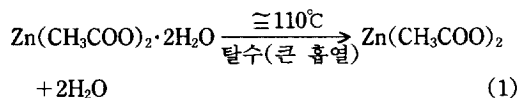


Fig. 2. Pyrolysis of zinc acetate-2-water by TG/DTA.

면서, 두번째의 급격한 기울기가 형성되어 중량감소가 이어지고 350°C에 이르면 중량은 거의 일정한 값으로 고정된다. 이 때에 열분해에 따른 중량감소는 350°C에서 71.1%, 875°C에서 73.0%를 각각 나타내었다.

DTA 곡선상의 두번째 peak가 250°C 근처에 나타나는데, 탈수과정의 첫번째 흡열 peak보다 아주 작았으며, 분해에 따르는 활성종입자 생성은 결정수의 탈수 및 증발보다 낮은 에너지의 흡열이 소요되는 것으로 관측되었다.

초산아연의 열분해과정은 (1) 결정수의 탈수와 (2) 분해에 의한 활성종의 생성으로 나누어지고 이 과정을 식으로 정리하면



와 같이 가정될 수가 있다. 즉, 식(2)에서와 같이 기체상태의 초산무수물(B.P. 139.47°C)과 활성종인 아연과 산소의 원자들이 라디칼 상태로 분해되는 것으로 보아진다.

이 경우에 초산아연은 DTA 곡선에서 확인된 비교적 느슨한 작은 흡열에서의 낮은 에너지 상태로 쉽게 활성화되어 반응이 진행되는 것으로 생각될 수 있다.

일반적으로 열 CVD에서는 보다 다량의 라디칼 및 아주 미량의 이온이 활성의 key species로 작용하기 때문에[7] 이 활성종의 대부분은 원료의 분해와 박막의 생성에서 다같이 라디칼 반응기구를 갖는 것으로 볼 수가 있다.

또 한편으로 열분해과정과 반응과정을 포괄적으로 관찰하였다. Fig. 1의 반응기에서 일정량의 시료를 담아서 가열하면, 완전한 용융상태가 되는 약 250°C 내외의 온도 영역에서 기판상에 ZnO 박막이 생성되기 시작하였으며, 이 때의 박막은 용융에서 증기압이 커짐에 따라 일부 분해하여 증발된 기상상태의 원자가 기판표면에 흡착된 후, 표면반응으로 응고되어 생성된 초기 박막은 섬모양(island)의 불균일한 박막이었다(Fig. 3, 250°C).

가열온도를 높여주면 약 400°C 이상에서는 표면이 균일한 박막(continuous film)을 형성하였다(Fig. 3: 250°C; 300°C; 350°C; 400°C; 450°C; 500°C). 이 SEM 사진이 보여주는 바와 같이 250-500°C 영역에서는 대체로 낮은 온도에서 생성된 박막의 결정이 갈라지는 결함이 많았으나 온도가 높아지면 결함은 적게 나타났다.

원료물질 선택에 따른 온도제약의 효과를 살펴보면, 본 공정은  $\text{ZnCl}_2$ 를 원료로한 CVD 공정(550-880°C) 보다는 매우 낮은 온도이고, 반응성이 높은 유기아연( $\text{R}_2\text{Zn}$ )을 이용하는 MOCVD 공정[6](250-750°C)과는 거의 맞먹는 저온효과를 나타내어 공정의 저온화 제어가 가능함을 알 수 있다.

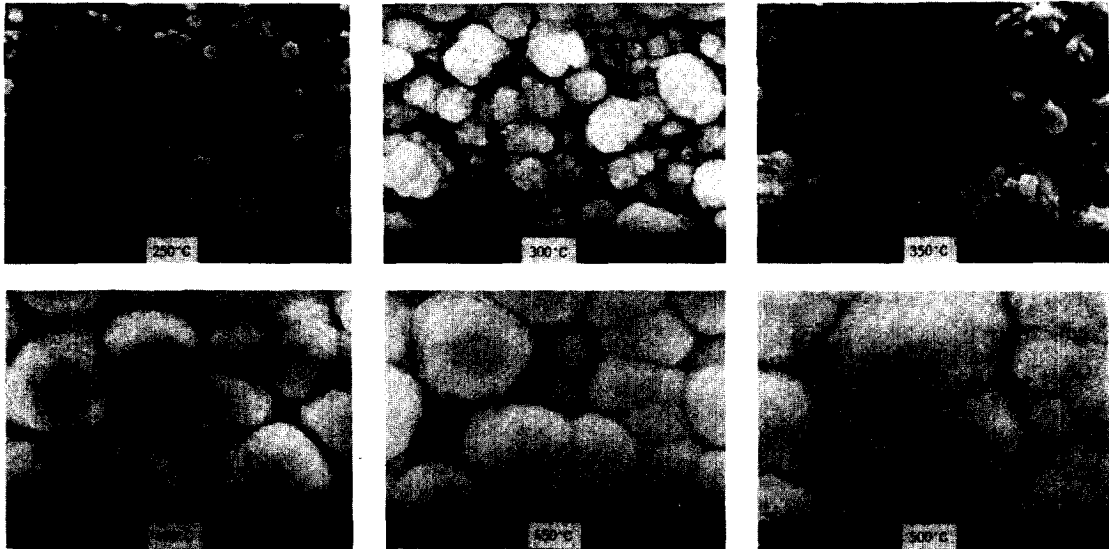


Fig. 3. Electron micrographs of surface of ZnO thin film at various deposition temperatures.

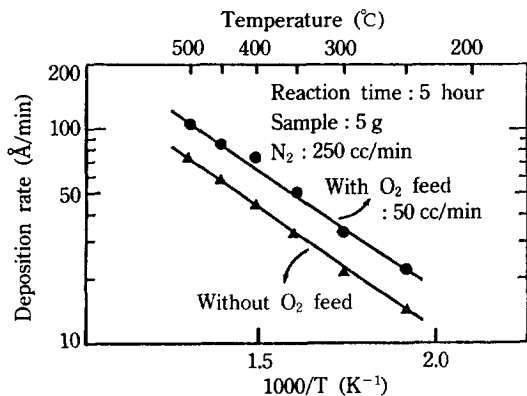


Fig. 4. Arrhenius plot of deposition rates with  $O_2$  & without  $O_2$ .

반응기체로서 산소를 주입시키지 않는 조건하에서 온도에 대한 적층속도를 Arrhenius plot로 정리한 Fig. 4 하단의 직선 기울기에서 얻어진 겉보기 활성화에너지는 약  $27.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $0.280 \text{ eV/molecule}$ )이었다. 따라서 반응기체로서의 산소첨가 없이도 박막은 형성되었으며, 이 때의 ZnO 박막 중의 산소의 공급은 원료인 초산아연 중의 산소원자 또는 분자로부터 이루어진다는 것이 확인되었다. 한편으로 산소를 반응기체로 이용하는 경우, 양론적으로 산소가 과잉 공급될 때의 반응효과를 Fig. 4의 상단의 직선 기울기로 표시하였다. 이 때의 활성화에너지는 약  $22.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $0.229 \text{ eV/molecule}$ )이었으며 두 가지 실험조건의 차이를 알 수가 있었다. 이 결

과는 알킬아연( $R_2\text{Zn}$ )을 원료로 한 MOCVD법[13]에서 얻어진 활성화에너지  $13\text{--}15 \text{ kJ/mol}$  ( $0.135\text{--}0.155 \text{ eV/molecule}$ ) 보다는 약간 큰 값이었으나, 보통의 열CVD법에서 활성입자의 운동에너지 값이  $0.03\text{--}0.3 \text{ eV}$ [7]임을 고려할 때 상압 열CVD의 에너지로서 만족할 만한 값이었다. 한편으로 생성에너지가  $0.3 \text{ eV}$ , 온도가  $673 \text{ K}$  라면 해리도는  $\exp[-E/RT] \cong \exp[-0.3/0.06] \cong 6.7 \times 10^{-3}$ 이 되어 확산 율속으로 볼 수가 있다.

### 3-2. 반응가스로서 산소의 공급유속

ZnO 박막형성에서 산소가 단순히 원료로부터 공급되는 경우(Fig. 4 하단의 직선)와 반응기체로서 추가로 공급되는 경우(Fig. 4의 상단직선)의 Arrhenius plot는 기울기가 근소한 차이를 나타내고 있는데, 이 plot에서 미량의 산소가스가 반응기체로 공급되면 약간의 활성 증진을 보여주나, 큰 차이는 없었다.

Fig. 5에는 추가로 공급되는 산소의 유속과 적층속도와의 관계를 도시하였다. 산소의 유속이 증가할수록 적층속도의 감소를 나타내고 있는데, 산소의 유량이 커질수록 산소가 반응에 참가하는 효과보다 열분해에서 생성되는 분해반응물(분자, 라디칼, 이온 등)의 국소농도(local concentration)를 크게 희석시켜 증착속도를 감소하는 것으로 보여진다. 즉, 산소 노즐(nozzle)에서 도입되는 반응기체  $O_2$ 의 선속이 전달가스  $N_2$ 의 선속보다 약 4-16배나 크고 두 기체의 복합된 희석과 노즐 주입 위치가 기판에 근접되어 있음으로 희석의 효과는 더 상승되어 분해반응물의 농도를 현저히 감소시켜 주기

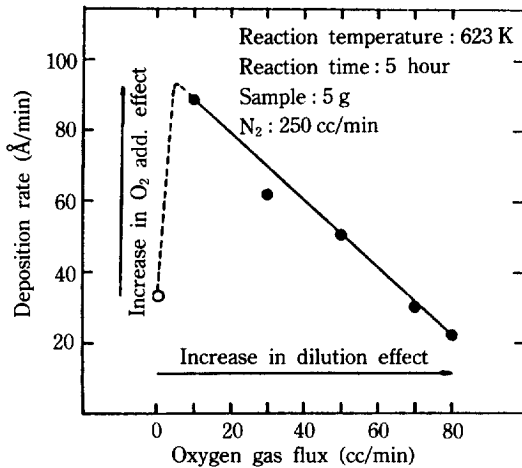


Fig. 5. Deposition rate with variation of oxygen gas flux.

때문으로 생각된다. 또 Fig. 5에 산소가 추가로 공급되지 않는 경우(white circle)의 적층속도와 추가 공급산소량이 적층속도에 미치는 정량관계를 비교 작도하였다. 이 그림의 점선은 0-10 cc/min 공급산소 분포 중심으로 나타낸 가정된 추산값으로 그려져 있다. 속도과정에서 산소의 첨가효과와 공급산소에 의한 반응물 농도의 희석효과는 상반되는 상쇄관계에 있음이 분명하다.

### 3-3. 전달가스 유속의 영향

전달가스로서 불활성가스인 질소를 이용하였고 질소의 유속을 바꾸어주면서 적층속도에 미치는 영향을 Fig.

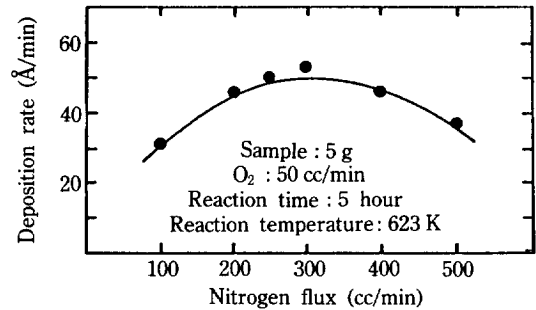


Fig. 6. Deposition rate with variation of nitrogen gas flux.

6에 수록하였다. N₂의 유량이 300 cc/min 부근까지는 적층속도가 증대하다가 그 이상의 유속에서는 오히려 속도는 감소하는 경향을 보여 주었다. 300 cc/min 이하의 유속에서는 분해반응물이 기상에서 기판표면으로 이동하는 속도가 너무 느리기 때문에 적층량이 떨어지는 것으로 보인다. 한편 300 cc/min 이상에서는 유속의 증가가 반응 분해물의 농도를 희석시키는 효과때문에 적층속도가 떨어지는 것으로 보인다. 그러나, 최적유량은 반응기의 크기, 시료의 선택량, 온도, 압력, 경계층 조건 등 많은 조작변수의 영향을 받을 것으로 생각된다.

### 3-4. 반응시간과 박막의 형성

400℃의 일정한 온도에서 적층 조작시간에 따른 박막 성장과정을 관찰한 SEM 사진을 Fig. 7에 수록하였다. ZnO 박막형성의 기판표면 반응은 증기 원자(또는 분자)가 기판에 도착하여 반응시간의 경과에 따라 island

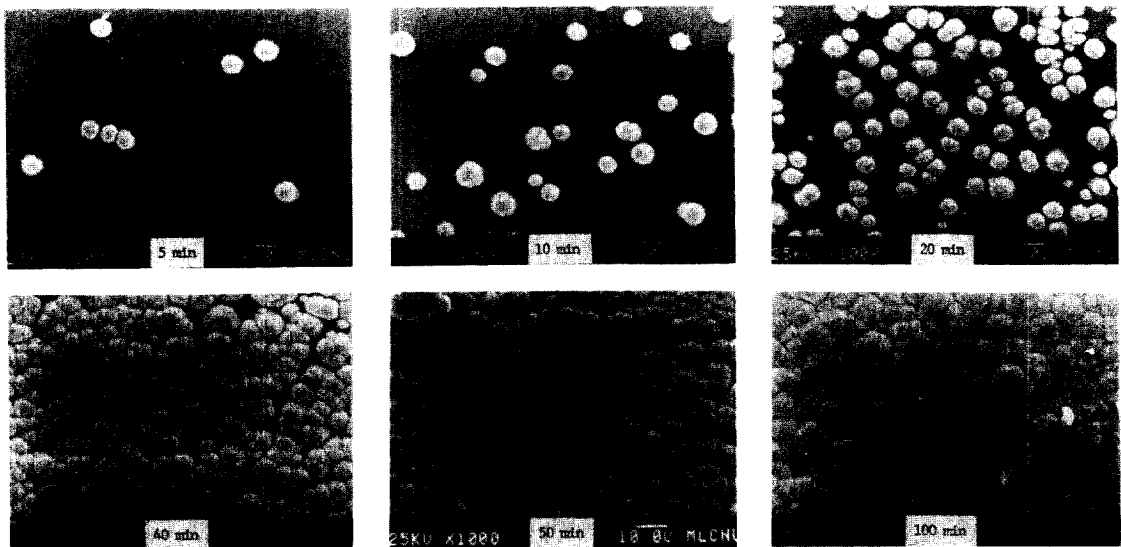


Fig. 7. Dependence of film growth on deposition time at constant temperature.

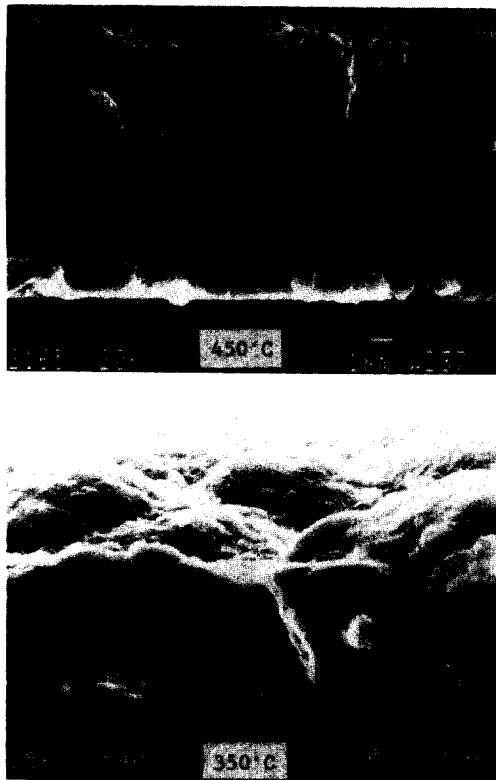


Fig. 8. Electron micrographs of cross section of ZnO thin film at indicated deposition temperature.

stage→network stage→hole stage→continuous film의 전형적인 박막성장과정[14]을 따르는 것으로 확인되었다. Fig. 8에는 350°C와 450°C에서 반응시간 5시간이 지난 후의 성장된 박막의 두께에 대한 단면도를 SEM 사진으로 나타낸 것이다. 450°C에서는 평균 grain size에 도달되는 두께 약 10  $\mu\text{m}$ 를 나타내었고 350°C에서는 약 5  $\mu\text{m}$ 로 나타났다. 막의 두께는 온도와 적층 조작성간의 양면에서 제어 조절할 수가 있다[15].

### 3-5. ZnO 박막의 평가

#### 3-5-1. 결정성의 평가

CVD 형성막으로서 ZnO 박막을 압전성 device에 필요한 C축 결정방향 배향을 알아보기 위해서 XRD 시험을 거친 결과를 Fig. 9에다 수록하였다. 세 가지 결정 모양이 다른 종류의 기판을 이용하여 적층시킨 ZnO 박막을 적층온도 350°C로 성장시켜 결정성을 조사한 pattern이다. Soda-lime-silica glass 기판에 적층한 ZnO 박막은 분석결과 2 $\theta$ 값이 33.44 부근인 C축(002), 즉 [0001]면이 우수하게 배향되었음을 볼 수가 있고 silicon 기판이나 borosilicate glass 기판에 적층된 박막도 역시 C

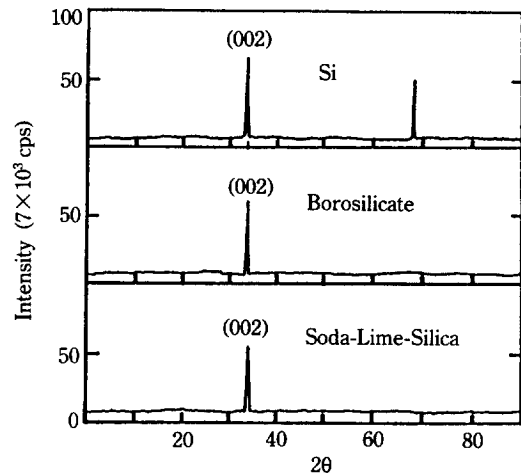


Fig. 9. X-ray diffraction pattern on ZnO thin films at 350 °C using different deposition substrates.

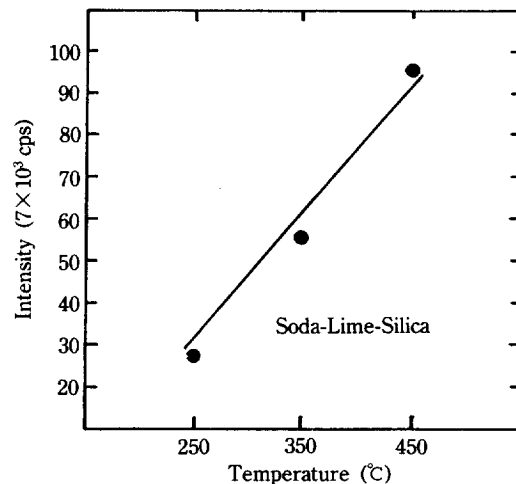


Fig. 10. Effect of deposition temperature on X-ray diffraction intensity.

축 배향성이 우수하게 나타나고 있다. 이것으로 amorphous substrate나 single crystal substrate 양쪽에 다같이 C축 배향적층이 잘 이루어짐을 알 수가 있었다. 그러나, 결합율에 있어서는 borosilicate glass가 가장 적게 나타나고 silicon wafer상에서는 두께가 두꺼워지면 박막이 벗겨지는 현상과 머리카락 모양의 결합이 많이 나타나는 것이 관찰되어 졌는데, 이는 열팽창율에 따른 균열이 원인이 되는 것으로 생각된다. 또 Fig. 10에는 결정배향성의 온도효과를 나타내는 것으로 soda-lime-silica 기판에다 250°C, 350°C, 450°C의 다른 온도에서 적층된 박막의 XRD 관찰을 Intensity(c.p.s.)로 비교하

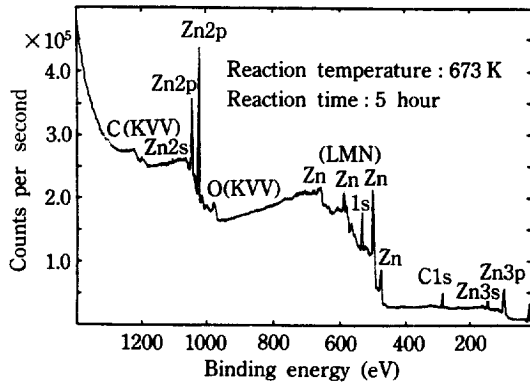


Fig. 11. XPS spectra of ZnO thin film.

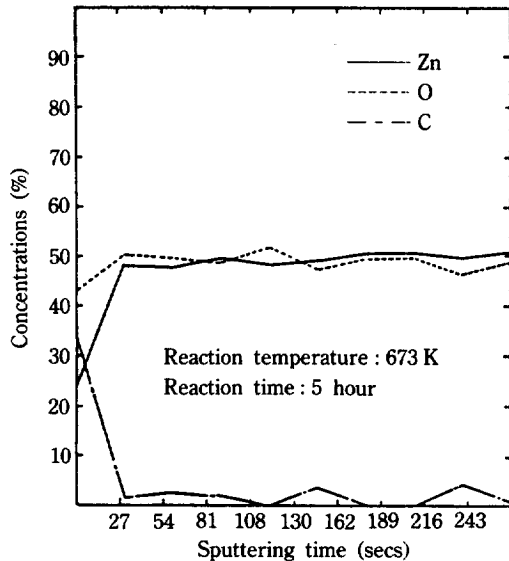


Fig. 12. XPS depth profile of ZnO thin film.

였다. 이 그림에서는 온도 상승에 따라 Intensity 값이 직선적 증가를 보이고 있음을 알 수가 있다. 따라서 실험온도의 범위내에서는 온도가 높을수록 결정성이 우수함을 나타내고 있다.

#### 3-5-2. 막의 원소 조성

합성한 ZnO 박막의 화학조성을 알기 위하여 XPS 표면분석을 실시하였다. 합성된 ZnO 박막표면의 광역스펙트럼을 Fig. 11에 나타내었다. 이 스펙트럼은 전형적인 ZnO의 XPS 스펙트럼임을 명시하여 주었다. 즉, 표면의 원소 성분비가  $Zn : O \approx 1 : 1$ 의 거의 순수한 박막임을 확인하였다.

또 한편으로는 ZnO 박막의 심층방향 원소분포를 Fig. 12에 수록하였다. 심층분석결과에서도 표면분석과 같이 원자조성의 비가  $Zn : O \approx 1 : 1$ 의 거의 순수한 ZnO 박

막임을 알 수가 있었다. 따라서, 박막의 두께에 무관하게 거의 균일한 원소 조성비를 가지면서 적층되어 진다는 것이 관찰되었다.

## 4. 결 론

(1) 수평형 epitaxil 반응기에서 열 CVD법으로 값이 싸고 취급이 용이한 초산아연을 원료로 상압과 낮은 온도에서 C축 결정 배향성이 우수한 ZnO 박막을 빠른 성장속도로 합성하였다.

(2) 산소의 공급 없이도 ZnO 박막을 합성하였다. 이것으로 ZnO 박막 중의 산소는 원료의 Zn에 결합된 산소로부터도 주어짐을 알 수가 있었다.

(3) 반응온도가 올라갈수록 적층량은 증가되었고, 250°C 이상에서 C축 결정 배향성이 우수한 ZnO 박막이 합성되었다. 400°C 이상에서 얻은 박막은 표면이 균일 하였으며, 두께 10 $\mu$ m의 순수한 다결정 ZnO 박막이었다.

(4) 적층속도에 대하여 carrier gas( $N_2$ )의 유속,  $O_2$ 의 유속이 다같이 변수인자로 작용하였다. 특히, 원료 이외의 반응기체로 첨가된 산소들이 반응에 관여하여, 유량 0-10 cc/min 범위에서 증착속도를 크게 증대시키지만, 그 이상에서 반응물 농도의 희석효과와 상쇄되어 줄어들다가 마침내, 70 cc/min 이상에서는 희석효과가 더 우세하여 오히려 증착속도를 감소시켰다.

(5) Amorphous substrates와 single crystal substrates 양쪽 모두 다 ZnO 박막은 잘 형성되었다.

## 감 사

본 연구는 한국학술진흥재단(90년도, 자유공모과제) 연구비지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

## REFERENCES

1. Scharowsky, F.: *Z. Phys.*, **135**, 318(1953).
2. Bonasewicz, P., Hirschwald, W. and Neumann, G.: *J. Electrochem. Soc.*, **133**(11), 2270(1986).
3. Bateman, T. B.: *J. Appl. Phys.*, **33**, 3309(1962).
4. Solbrig, C.: *Z. Phys.*, **184**, 293(1965).
5. Young, C. J. and Greig, H. G.: *RCA Rev.*, **15**, 469 (1956).
6. 미쯔덴-타시스템編(發行): "最新複合機能形成技術", p. 228, p. 122(1988).
7. Honda, T.: *KAGAKU KOGAKU*, **52**(9), 643(1988).
8. Bennet, B. R., Lorenzo, J. P., Vaccaro, K. and Davis, A.: *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1517(1987).

9. Maruyama, T. and Shionoya, J.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(12), L2253(1989).
10. Maruyama, T. and Tabata, K.: *J. Appl. Phys.*, **68**(8), 4282(1990).
11. Suzuki, M.: *KAGAKU KOGAKU*, **51**(5), 389(1987).
12. Tabata, O.: *KAGAKU KOGAKU*, **52**(9), 651(1988).
13. Maruyama, T. and Nakai, A.: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(2), L346(1989).
14. Pulker, H. K.: "Coatings on Glass", Elsevier, New York, N. Y.(1984).
15. Raven, M. S., Al-Sinad, M. H., Owen, S. J. T. and Tansley, T. L.: *Thin Solid Films*, **71**, 25(1980).