

## Diethylzinc을 Source로 사용하는 화학증착법(MOCVD)에 의한 ZnO박막의 제조 및 물성에 관한 연구

김경준 · 김광호

부산대학교 무기재료공학과

(1991년 5월 30일 접수)

### Preparation and Properties of ZnO Thin Films by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition Using Diethylzinc Source

Kyung-Joon Kim and Kwang-Ho Kim

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University

(Received May 30, 1991)

#### 요 약

Diethylzinc(DEZ)의 가수분해반응을 응용하는 화학증착법에 의해 200°C에서부터 450°C 사이의 증착온도범위에서 Corning glass 7059기판 위에 ZnO 박막을 증착시켰다. 증착온도가 200°C에서부터 350°C까지 증가함에 따라 증착속도는 약 23 kJ/mole의 걸보기 활성화에너지를 가지면서 증가하였으나 400°C 이상에서는 다시 감소하였다. ZnO박막은 증착온도가 400°C일 때 강한 C-axis 우선배향을 가지면서 성장하였다. 증착온도가 증가함에 따라 박막의 전기 비저항은 점차 감소하여 450°C에서 ~0.2 Ωcm의 값을 나타냈으며, 비저항은 전자이동도보다 전자농도의 변화에 의해 크게 영향받았다. 400 nm에서부터 900 nm 사이의 빛의 파장 범위에서 ZnO박막의 평균적인 광학적 투과도는 90% 이상이었고, 박막들의 optical band gap 에너지는 direct transition으로부터 3.28~3.32 eV값을 얻었다.

#### ABSTRACT

ZnO films were deposited onto Corning glass 7059 substrate in the temperature range from 200°C to 450°C by chemical vapor deposition technique using the hydrolysis of Diethylzinc (DEZ). As the deposition temperature increased from 200°C to 350°C, the deposition rate increased with the apparent activation energy of ~23 kJ/mole. Further increase of the deposition temperature above 400°C, however, resulted in a reduction of the rate. It was found that ZnO film grew with a strong C-axis preferred orientation at the temperature of 400°C. As the deposition temperature increased, the film resistivity decreased down to ~0.2 Ωcm at 450°C. The electrical resistivity was governed more likely by electron concentration rather than by electron mobility. Average optical transmission of the films in the optical wavelength range of 400 nm to 900 nm was over 90% and the optical energy band gap of 3.28~3.32 eV was obtained from the direct transition.

#### 1. 서 론

화합물 반도체의 하나인 ZnO는 높은 전기전도성, 높은 광학적 투과도 및 높은 energy band gap, c-axis로의 압전특성 등의 유익한 재료특성<sup>1,2)</sup>이 있기 때문에 주목을 받고 있는 반도체이다. 특히 ZnO의 박막화 및 박막의 물성에 관한 연구는 컬러TV, VTR, 음향기기 등 고급 전자제품에 사용되는 고신뢰도 및 소형화된 SAW Filter 제조에의 응용<sup>3)</sup> 뿐 아니라, 태양전지의 window 재료로서

기존의 ITO(Indium Tin Oxide) 박막을 대체하려는 방향으로 연구가 집중되고 있다. 또한 ZnO박막은 IC package용 varistor나 가스센서로서의 응용도 기대되고 있다.

기존 ZnO 박막화공정 중 화학증착법(Chemical Vapor Deposition : CVD)은 여러가지 장점에도 불구하고 제조 공정상의 문제점을 가지고 있었다. 즉, Zn source로서 선택될 수 있는 물질은 ZnCl<sub>2</sub>, ZnO, Zn<sup>4,5)</sup> 등으로 제한되어 있는데 이러한 source 물질의 vapor를 반응관으로

보내주기 위해서는 source 물질을 고온에서( $700^{\circ}\text{C}$ ) 가열해주어야 하기 때문에 유입량 조절이 어려웠고, 또한 증착온도가 상당히 높아야( $700^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ )<sup>4-6)</sup> 증착이 가능하였다. 따라서 IC package 등 전자 device 등에 ZnO박막을 응용하려면 우선, 증착시 고온에 의한 모재(substrate)의 열손상이 없어야 하기 때문에 증착온도를 낮추는 것이 중요한 문제로 대두되었다. 근래에 ZnO source로서 금속유기화합물인 Diethylzinc(DEZ)<sup>7)</sup>를 사용하면 증착온도를 상당히 낮출 수 있으면서 우수한 특성의 ZnO박막을 제조할 수 있다고 보고되었다.

본 연구에서는 반도체재료인 ZnO박막을 유기금속화합물 화학증착법(Metal-Organic Chemical Vapor Deposition)으로 제조하여 증착온도를 낮춤과 동시에 이 공정에 의해 제조된 ZnO박막의 물성을 조사함으로서 여러가지 전자 device에의 활용 가능성을 살펴보고자 하였다. 주로 증착온도에 따른 증착속도 및 증착거동 그리고 증착층의 전기적, 광학적 성질 등에 초점을 맞추어 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. ZnO박막의 제조

Diethylzinc(DEZ) vapor를  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  gas mixture와 반응을 시켜 Corning glass 7059의 substrate 위에 ZnO박막을 증착시켰다. 본 연구에서 사용한 증착장치는 conventional type의 화학증착장치로서 종류별로는 AP MOCVD(Atmospheric Pressure Metalorganic Chemical Vapor Deposition)에 속하며 그 기본 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 사용된 furnace는 수평저항로로서 내경이 30 mm인 quartz tube 내부에  $\text{Al}_2\text{O}_3$  susceptor에 부착된 K-type 열전도로 시편의 온도를 조절하였다. DEZ 및  $\text{H}_2\text{O}$ 의 반응분압은 carrier gas인 수소가스로서 bubbling 시킴으로서 조절되었다. 이때 DEZ bubbler는  $0^{\circ}\text{C}$ 에서,  $\text{H}_2\text{O}$  bubbler는  $35^{\circ}\text{C}$ 로 유지되었으며  $\text{H}_2\text{O}$  vapor가 통과하는 path는  $50^{\circ}\text{C}$  이상으로 가열하여 응축을 방지하였다.

증착방법은 7059 Corning glass를 trichloroethylene, aceton, alcohol 순으로 초음파 세척 후 반응로에 넣고, 고순도  $\text{H}_2$  gas로서 반응로 내부를 purging시키면서 정해진 온도까지 시편을 가열시켰다. 시편의 온도가 증착온도에 도달하면  $\text{H}_2\text{O}$  vapor를 반응로에 유입시킨 다음 DEZ vapor를 유입시킴으로써 증착반응을 시작하였다. 증착반응은 총압력(total pressure)이 1 atm 상태에서 수행되었다. DEZ vapor의 분압이 증가함에 따라 기상

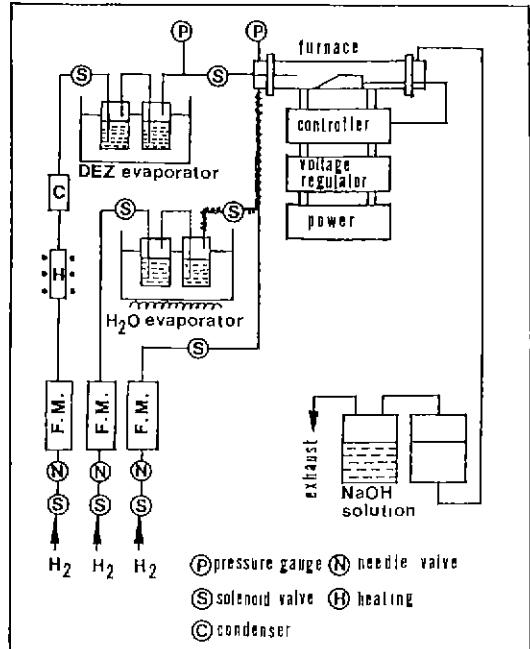


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus for chemical vapor deposition of ZnO.

핵생성에 기인한 powder 형성이 문제가 되었고, 이를 해결하기 위하여 nozzle을 사용하여 DEZ vapor가 반응로에 유입되어 시편에 도달하는 시간을 짧게 해줌으로써 크게 개선시킬 수 있었다. 그러나 nozzle의 끝과 시편의 거리가 너무 짧을 경우 박막 두께의 uniformity가 나빠지므로 본 실험에서는 nozzle과 시편 사이의 거리를 8 cm로 고정하여 증착시켰다.

### 2.2. 박막층 조사

증착층의 두께는 Ellipsometry 및 Stylus( $\alpha$ -STEP)를 이용하여 측정하였다.  $\alpha$ -STEP을 사용하기 위하여 증착층의 일부를 20%  $\text{HNO}_3$  용액으로 etching시켜 substrate와 증착층간에 step을 만들어 주었다.

증착층의 결정구조 및 preferred orientation을 분석하기 위해  $\text{CuK}\alpha$ 의 X선을 사용하는 X-ray diffractometer를 사용하였다. 금속유기화합물인 DEZ를 사용함으로서 미분해되거나 반응생성물로 박막내 잔류될 수 있는 C-H계의 불순물을 조사하기 위해 적외선흡광분석(FT-IR)을 사용하였다. 적외선흡광분석(FT-IR)을 위해 Corning glass 대신 적외선을 잘 투과시키는 intrinsic Si-wafer를 substrate로 하여 증착시킨 박막을 사용하였다. 박막의 표면 및 단면형상은 주사전자현미경(SEM)으로 조사하였다.

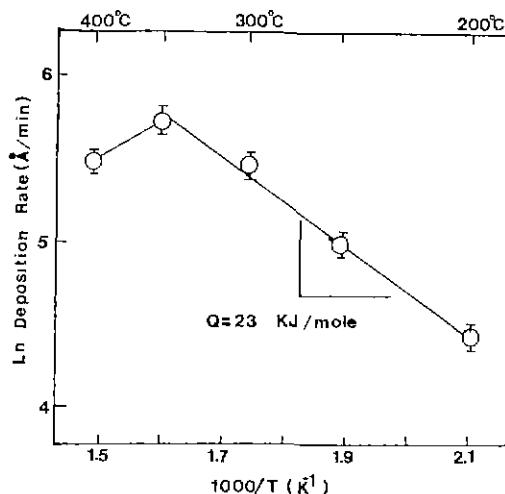


Fig. 2. Deposition rate as a function of deposition temperature (Balance H<sub>2</sub>; 4300 sccm, Carrier H<sub>2</sub> through H<sub>2</sub>O bubbler; 210 sccm, Carrier H<sub>2</sub> through DEZ bubbler; 190 sccm).

ZnO박막의 전기적 성질인 resistivity, carrier concentration, carrier mobility를 조사하기 위해 Hall 측정을 하였는데 8000 Gauss의 자장하에서 Van der Pauw method를 사용하여 상온에서 측정하였다. 이때 전극물질로서는 indium-silver paste를 사용하였고, Cu-wire에 연결하여 350°C Ar분위기에서 10분간 curing하여 ohmic contact를 이룸을 확인한 후 전기적 성질을 측정하였다. 박막의 광학적 성질인 투과도, optical band gap 등을 조사하기 위해 UV-spectrometer를 사용하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

3.1. 증착온도가 증착속도 및 증착거동에 미치는 영향  
Fig. 2에 각 증착온도에서의 증착속도를 Arrhenius plot하여 나타내었다. Fig. 2로부터 증착온도가 250°C에서 350°C까지 증가함에 따라 증착속도는 약 23 kJ/mole의 걸보기 활성화에너지(apparent activation energy)를 가지면서 증가하다가 증착온도가 400°C로 더욱 증가하면 증착속도는 오히려 감소하고 있다.

J.G. Noltes<sup>8)</sup>은 DEZ/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> system을 이용한 ZnO의 화학증착에서 다음과 같은 반응들에 의해서 증착이 이루어진다고 설명하였다.

먼저 상온에서, 즉 gas stream에서

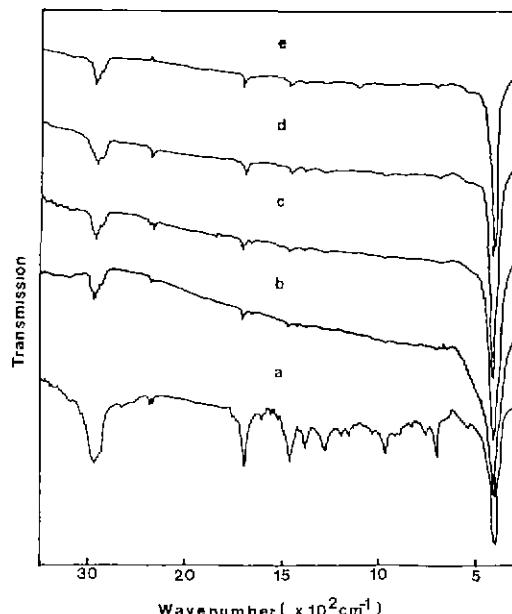
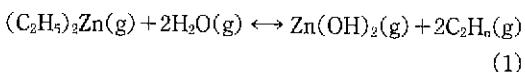
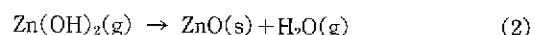
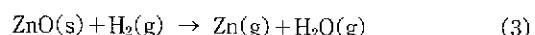


Fig. 3. Infrared absorption spectra (FT-IR) of ZnO films deposited at various deposition temperatures.  
 a: 250°C      b: 300°C      c: 350°C  
 d: 400°C      e: 450°C  
 (Balance H<sub>2</sub>; 4300 sccm, Carrier H<sub>2</sub> through H<sub>2</sub>O bubbler; 210 sccm, Carrier H<sub>2</sub> through DEZ bubbler; 190 sccm)

의 반응이 먼저 일어나고 여기서 생성되는 Zn(OH)<sub>2</sub> gas는 substrate 위의 고온에서



의 반응에 의해 ZnO가 증착된다고 하였다. 또한 증착된 ZnO는 400°C 이상의 고온과 수소가스 분위기하에서 불안정하여지기 때문에 다음과 같은 반응



a) 가능해지며, 따라서 고온에서의 증착속도는 감소한다고 하였다. Fig. 2의 결과에서 증착온도가 200°C에서부터 350°C까지 증가함에 따라 증착속도가 증가하는 것은 J.G. Noltes가 설명한 화학반응식 (2)의 열활성화과정에 기인한다고 사료된다. 그러나 400°C에서 증착속도가 다소 감소하는 현상은 식 (3)에 따른 ZnO(s)의 reevaporation에 기인한다고 생각할 수도 있으나 고온에서의 homogeneous nucleation의 발생에도 기인된다고 생각할 수 있다. 이것은 추후의 연구에서 좀더 검토되어야 할 부분이라고 생각한다. 본 연구의 200°C~350°C 사이의

온도구간에서 측정된 약 23 kJ/mole의 겉보기 활성화에 너지는 A.P. Roth 등<sup>9)</sup>의 실험결과와 비교적 잘 일치하고 있다.

DEZ source를 증착반응에 사용할 경우 ZnO박막에 유기화합물들이 잔류할 수 있는데 이러한 유기화합물들을 조사하기 위해 Fig. 3에 따른 ZnO박막의 적외선흡광분석(FT-IR)한 결과를 나타내었다. Substrate로서 Corning glass 7059 대신 적외선을 잘 투과시키는 intrinsic Si wafer를 사용하여 요구되는 같은 증착조건으로 ZnO박막을 증착시켰으며 적외선흡광분석(FT-IR) 실험에서 증착되지 않은 Si wafer를 reference로 하였기 때문에 Fig. 3의 각 spectrum은 ZnO박막 자체의 적외선흡광분석을 나타낸다. Fig. 3의 결과로부터 증착온도가 250°C로서 비교적 낮을 때 2962~2982 cm<sup>-1</sup> 범위, 1450~1375 cm<sup>-1</sup> 범위 및 980 cm<sup>-1</sup>의 wavenumber에서 나타나는 C-H vibration에 기인한 흡수가 나타나며, 1700 cm<sup>-1</sup>에서 C=O vibration, 1280 cm<sup>-1</sup>에서 C-O vibration에 기인한다고 여겨지는 흡수대가 나타난다. 그러나 증착온도가 증가함에 따라 이러한 흡수대의 강도는 현저히 작아지고 있으며 반면에 Zn-O bonding에 관계되는 400 cm<sup>-1</sup> wavenumber 부근의 흡수대의 강도는 커지고 있다. 이상과 같은 FT-IR 실험결과로부터 증착온도 250°C에서 증착된 ZnO박막에서는 비교적 상당량의 유기화합물이 존재하고 있으며 300°C 이상에서 증착된 ZnO박막에서는 아주 소량의 유기물이 잔존하고 있다고 판단된다.

### 3.2. 증착온도 및 증착시간이 ZnO박막의 결정성장에 미치는 영향

ZnO는 결정학적으로 C-axis 방향으로 강한 압전성을 가지고 있으며 박막제조공정시 C-axis 방향으로 우선 배향성장한다고 알려져 있다. 이러한 박막의 결정학적 성장특성은 산업적인 응용면에서 중요한 특성이므로 본 증착공정에서도 이의 특성을 연구하였다.

Fig. 4에 각 증착온도에서 증착된 ZnO film의 X-선 회절결과를 나타내었다. Fig. 4의 결과로부터 증착온도가 200°C에서 450°C까지의 증착온도범위에서 증착되는 ZnO박막은 hexagonal 구조를 갖는 polycrystalline 구조를 갖음을 보여준다. 특히 증착온도가 200°C의 낮은 온도에서도 결정질박막으로 증착됨을 알 수 있다. 증착온도가 200°C에서 300°C까지는 박막의 X선 회절 peak들의 상대강도가 ASTM powder 회절 peak들과 유사한 상대 peak 강도를 보이고 있으므로 비교적 random한 방향으로 grain들이 성장함을 의미한다. 증착온도가 350°C일

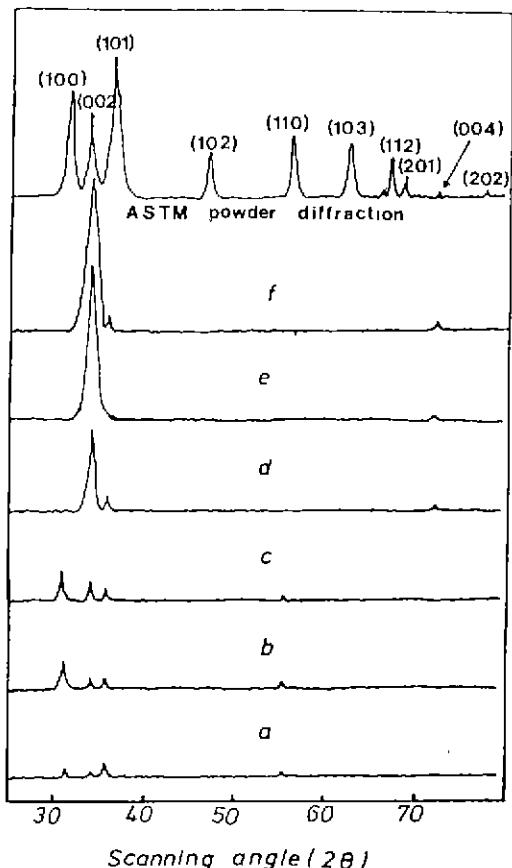


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of ZnO film deposited at various deposition temperatures.

a. 200°C      b. 250°C      c. 300°C  
d. 350°C      e. 400°C      f. 450°C

(Balance H<sub>2</sub>; 4300 sccm, Carrier H<sub>2</sub> through H<sub>2</sub>O bubbler; 210 sccm, Carrier H<sub>2</sub> through DEZ bubbler; 190 sccm)

경우 (002)peak 및 (004)peak의 상대강도가 증가되는 것을 보여주고 있으며 증착온도가 400°C일 경우 (002) 및 (004) 회절 peak만이 나타나는데 이것은 증착온도가 400°C일 경우 아주 강한 C-axis쪽으로의 우선배향(preferred orientation) 성장한다는 것을 보여준다. 그러나 증착온도가 450°C로 더욱 증가할 때 강한 (002)peak 이외에 다시 (101)peak가 나타나고 있는데 이것은 증착온도 증가에 따른 homogeneous gas phase nucleation에 기인한 미세한 핵들이 성장하고 있는 증착표면에 random하게 떨어져서 함께 성장하기 때문에 C-axis로의 우선 배향성장을 다소 방해하기 때문인 것으로 생각된다.

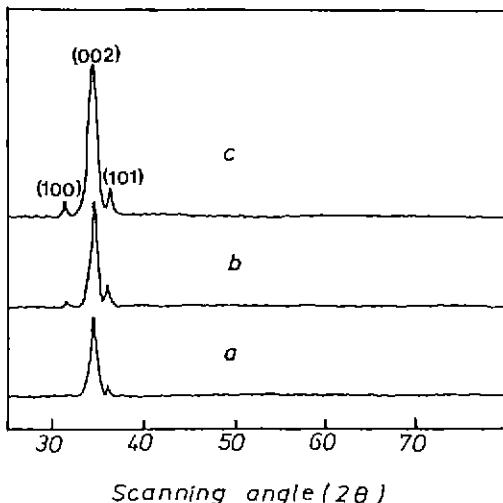


Fig. 5. Changes of X-ray diffraction pattern with increased deposition time for ZnO film deposited at 350°C.

a. 30 min    b. 45 min    c. 60 min  
(Balance H<sub>2</sub>; 4300 sccm, Carrier H<sub>2</sub> through H<sub>2</sub>O bubbler; 210 sccm, Carrier H<sub>2</sub> through DEZ bubbler; 190 sccm)

Fig. 5 및 Fig. 6에는 증착온도가 350°C 및 400°C에서 증착시킨 ZnO박막의 증착시간에 따른 X-선 회절 결과를 나타내었다. Fig. 5의 증착온도가 350°C일 경우 증착시간이 길어짐에 따라, 즉, 박막의 두께가 증가함에 따라 주된 (002)peak 이외에 작은 (100) 및 (101)peak들이 계속 나타나는 것으로 보아 이 온도에서의 ZnO박막은 완전 하지 못한 C-axis 결정성장을 하는 것으로 보여지며, Fig. 6의 증착온도가 400°C일 경우는 증착시간이 증가하더라도 (002)peak 및 (004)peak만이 나타나는 것으로 보아 이 온도에서의 ZnO박막성장은 비교적 완전한 C-axis 성장을 한다고 생각된다.

Fig. 7에 증착온도가 400°C인 경우의 ZnO박막의 표면 형상 및 파단면형상을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 나타내었다. 증착된 박막의 표면형상은 hexagonal 구조를 보여주고 있으며 파단면형상은 columnar 구조를 보여주는데 이것은 ZnO박막이 기판에 수직인 방향으로 C-axis 성장을 함을 의미한다.

### 3.3. 증착온도에 따른 ZnO박막의 전기적 및 광학적 성질

Fig. 8에 증착된 ZnO박막의 상온에서의 전기적 성질을 Hall 측정하여 나타내었다. Electrical resistivity, carrier

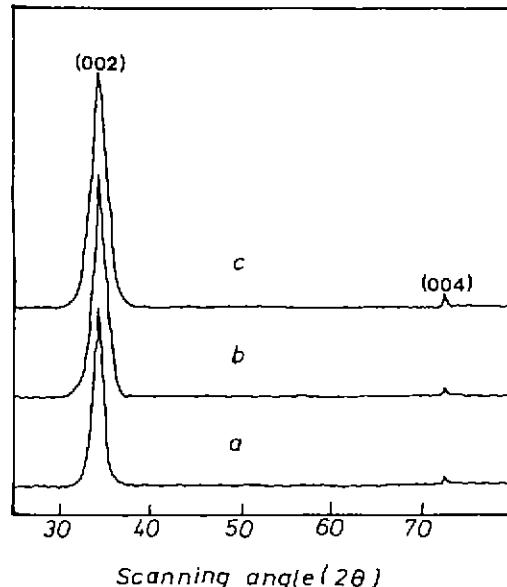


Fig. 6. Changes of X-ray diffraction pattern with increased deposition time for ZnO film deposited at 400°C.

a. 30 min    b. 45 min    c. 60 min  
(Balance H<sub>2</sub>; 4300 sccm, Carrier H<sub>2</sub> through H<sub>2</sub>O bubbler; 210 sccm, Carrier H<sub>2</sub> through DEZ bubbler; 190 sccm)

mobility, 그리고 carrier concentration의 값을 증착온도의 함수로서 표시하였다. Hall 측정의 결과로부터, 증착된 ZnO박막은 N-type 반도체임을 알 수 있었다. 그러나 300 °C 이하의 증착온도에서 증착된 ZnO박막은 전기저항이 커서 일정한 Hall voltage가 유도되지 않았기 때문에 mobility, carrier 농도의 정확한 값을 구할 수 없었다.

Fig. 8의 결과는 증착온도가 증가함에 따라 ZnO박막의 resistivity는 감소함을 나타낸다. 비저항 감소는 증착온도의 증가에 따라 mobility가 다소 감소할지라도 carrier concentration이 크게 증가하는 것에 기인됨을 알 수 있다. Carrier mobility 크기에 미치는 여러 인자들은 Mathiessen's rule<sup>[10]</sup>에 의해 다음과 같이 복합적으로 작용한다.

$$\frac{1}{\mu_{\text{obs}}} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} + \frac{1}{\mu_3} \quad (4)$$

여기서

$\mu_{\text{obs}}$  : observed mobility

$\mu_i$  : mobility due to lattic scattering

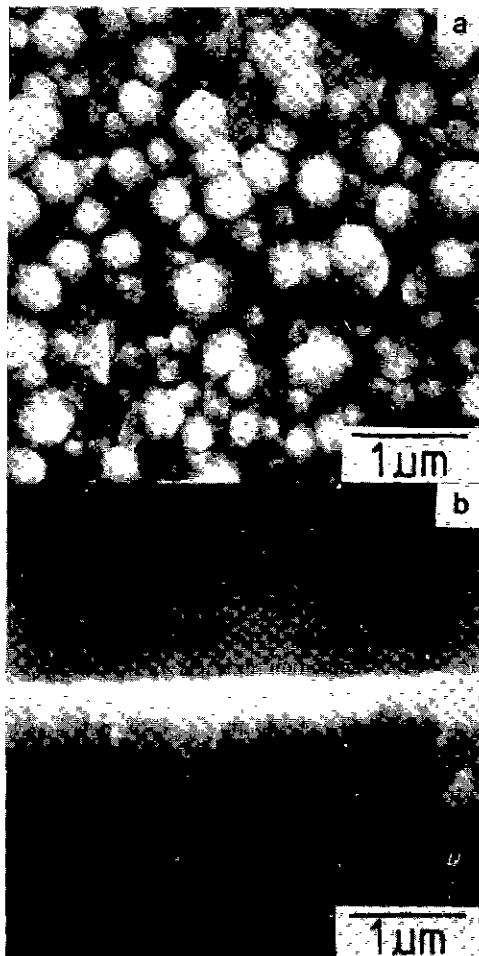


Fig. 7. Scanning electron microscopy micrographs of ZnO film. a. surface morphology of ZnO film deposited at 400°C, b. fracture morphology of ZnO film deposited at 400°C (Balance H<sub>2</sub>; 4300 sccm, Carrier H<sub>2</sub> through H<sub>2</sub>O bubbler; 210 sccm, Carrier H<sub>2</sub> through DEZ bubbler; 190 sccm)

$\mu_i$ : mobility due to impurity scattering

$\mu_g$ : mobility due to grain boundary scattering

본 연구의 ZnO박막에서 carrier mobility는 증착온도의 증가에 따라 작은 크기로 감소하였는데 그 이유로서 박막의 grain size 변화, 여러가지 point defect들의 농도변화 등이 관계되어지는 것으로 생각되나, 본 연구에서는 어느 것이 ZnO박막의 mobility에 영향을 미치는 주된 인자 인지를 결정할 수 없었다. 그러나 ZnO박막의 resistivity는 carrier concentration의 변화에 의해 주로

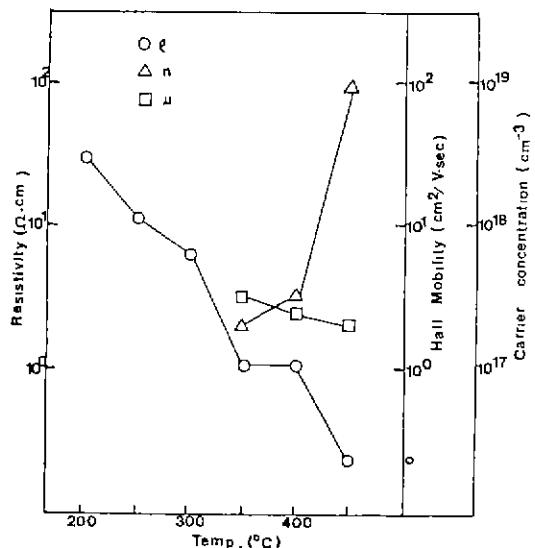


Fig. 8. Resistivity, carrier mobility and carrier concentration of ZnO films as a function of deposition temperature (Balance H<sub>2</sub>; 4300 sccm, Carrier H<sub>2</sub> through H<sub>2</sub>O bubbler; 210 sccm, Carrier H<sub>2</sub> through DEZ bubbler; 190 sccm)

영향을 받으며 carrier concentration은 증착온도에 따라 크게 변화됨을 알 수 있었다. Fig. 8에서와 같이 증착온도의 증가에 따른 carrier concentration의 증가는 ZnO가 n-type nonstoichiometric semiconductor이기 때문이라고 생각된다. 즉, 증착온도가 증가함에 따라 oxygen vacancy 또는 interstitial zinc과 같은 점결합의 열역학 평형농도가 증가하고 이런 점결합으로부터 donor electron이 방출되기 때문으로 설명할 수 있다.

Fig. 9에 각 증착온도에서 증착된 ZnO박막들에 대하여 UV부파도 실험을 한 결과를 나타내었다. 300 nm에서 900 nm까지의 빛의 파장 영역에서 실험을 하였으며, reference로서 증착되지 않은 Corning glass를 사용하였기 때문에 각 curve들은 ZnO박막 자체의 투과도를 나타낸다. Fig. 9의 결과로부터 각 증착온도에서 증착된 ZnO박막들은 400 nm~900 nm의 파장범위에서 약 90% 이상의 광학적 투과도를 보이고 있다. Fig. 9의 transmission spectra로부터 ZnO박막의 optical band gap을 구할 수 있다. ZnO는 photon energy가 direct transition을 한다고 알려져 있으므로 다음과 같은 식<sup>[11]</sup>이 적용된다.

$$\alpha^2 = B(E_g - h\nu) \quad (5)$$

여기서  $\alpha$ 는 absorption coefficient, B는 상수,  $E_g$ 는 opti-

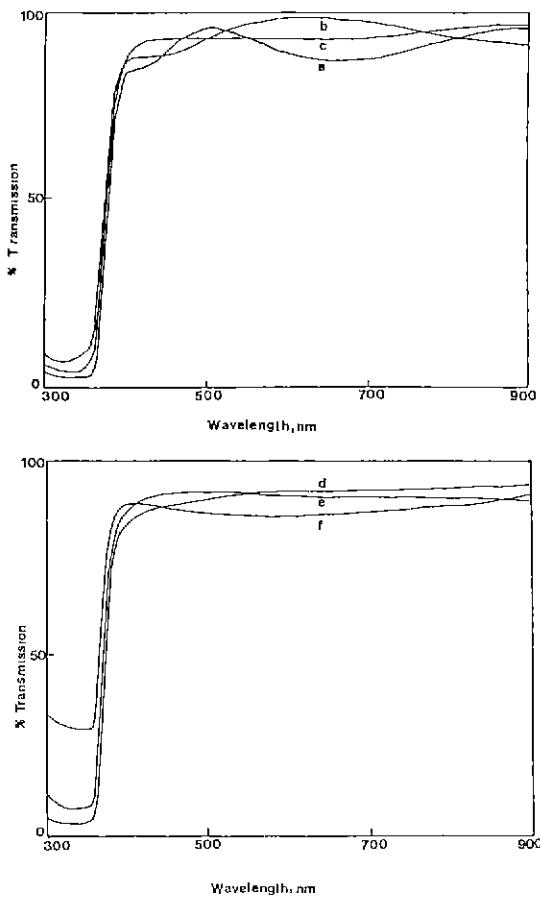


Fig. 9. Transmission spectra of ZnO films deposited at various temperatures  
 a. 200°C    b. 250°C    c. 300°C  
 d. 350°C    e. 400°C    f. 450°C  
 (Balance H<sub>2</sub>; 4300 sccm, Carrier H<sub>2</sub> through H<sub>2</sub>O bubbler; 210 sccm, Carrier H<sub>2</sub> through DEZ bubbler; 190 sccm)

cal energy band gap 그리고  $hv$ 는 photon energy이다.  $E_g$ 를 구하기 위해서는 각 photon energy에 따른 흡수 계수를 구하여야 하는데 reflectance(반사율)가 5% 이하일 경우는 다음과 같은 간단한 식으로부터 흡수계수  $\alpha$ 를 계산할 수 있다<sup>[2]</sup>.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T} \quad (6)$$

여기서  $d$ 는 박막의 두께이고  $T$ 는 UV-spectrum에서부터 구할 수 있는 transmission을 나타낸다. Corning glass에 증착된 ZnO박막의 반사율이 5% 이내라고 가정한다면

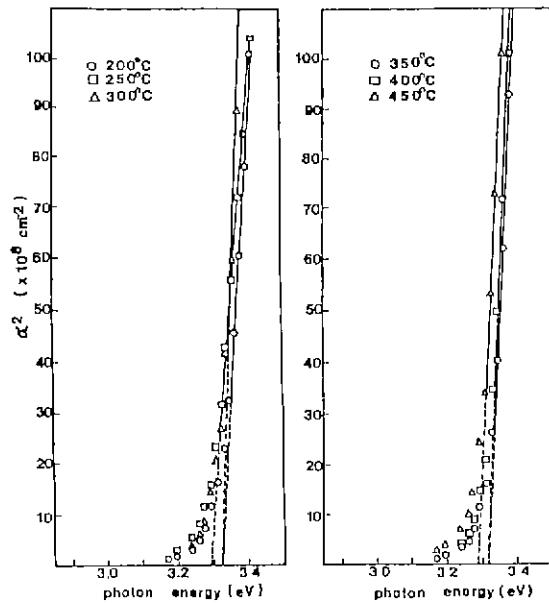


Fig. 10. (Absorption coefficient)<sup>2</sup> vs. photon energy for ZnO films deposited at various temperatures (Balance H<sub>2</sub>; 4300 sccm, Carrier H<sub>2</sub> through H<sub>2</sub>O bubbler; 210 sccm, Carrier H<sub>2</sub> through DEZ bubbler; 190 sccm)

식 (6)으로부터 각 photon energy  $hv$ 에 대한 흡수계수  $\alpha$ 를 구할 수 있다. Fig. 10에 각 증착온도에서 증착된 ZnO박막의  $\alpha^2$ 를 photon energy  $hv$ 에 대하여 plot한 것을 나타내었다. 식 (5)로부터  $\alpha^2$ 와  $hv$  사이에는 직선관계를 나타내므로 Fig. 10의 plot에서 직선영역을 나타내는 곳을 흡수계수가 zero되는 곳까지 외삽시켜 optical energy band gap,  $E_g$ 를 구하였다. Fig. 10의 결과로부터 증착온도가 200°C~450°C 사이에서 증착된 ZnO박막들의 optical energy band gap은 3.28~3.32 eV 사이에서 변화됨을 알 수 있었다. 위와 같은 결과는 ZnO film의 optical band gap<sup>[3,13]</sup> 3.17~3.3 eV 사이에 있다는 보고와 잘 일치하고 있다.

#### 4. 결 론

Diethylzinc(DEZ, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zn)를 source로 사용하는 화학증착법을 이용해서 ZnO박막의 제조 및 물성에 관한 연구를 하였고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. ZnO박막의 증착속도는 증착온도가 200°C에서 350°C까지 증가함에 따라 약 23 kJ/mole의 겉보기 활성화 에너지를 가지며 증가하였고 그 이상의 온도에서는 다소

감소하였다.

2. 증착온도가 250°C일 때는 DEZ source를 사용함으로써 여러가지 유기화합물들이 ZnO박막내에 상당히 잔존하고 있었고 300°C 이상에서는 이들의 잔류농도는 급격히 감소하였다.

3. ZnO박막은 350°C 이상의 증착온도에서 C축 성장을 하며, 특히 400°C에서 거의 완전한 C축 성장을 하였다.

4. ZnO박막의 비저항은 증착온도가 증가함에 따라 감소하여 450°C에서 약 0.2 Ωcm의 최소값을 가졌으며, mobility보다는 carrier 전자농도 변화에 의해 주로 영향받았다.

5. ZnO박막의 광학적 투과도는 400 nm~900 nm의 파장범위에서 약 90% 이상의 높은 값을 나타내었으며, optical energy band gap은 3.28~3.32 eV 범위의 값을 가지고 있었다.

## 후 기

본 연구는 문교부 학술조성연구비('90 지방대학 육성)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

- H. Nanto, T. Minami, S. Shioji, and S. Tanaka, "Electrical and Optical Properties of Zinc Oxide Thin Films Prepared by rf Magnetron Sputtering for Transparent Electrode Applications," *J. Appl. Phys.*, **55**(4), 1029 (1984).
- M.T. Duffy, "Heteroepitaxial Semiconductors for Electrical Devices," G.W. Cullen and C.C. Wang Editors,
- Chap. 4, 150, Springer-Verlag, New York (1977).
- Chopra and Kaur, "Thin Film Device Application," 160, Plenum Press, New York (1984).
- S. Ohnishi, Y. Hirokawa, T. Shiosaki, and A. Kawabata, "Chemical Vapor Deposition of Single-Crystalline ZnO Film with Smooth Surface on Intermediately Sputtered ZnO Thin Film on Sapphire," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **17**(5), 773 (1978).
- T. Shiosaki, S. Ohnishi, and A. Kawabata, "Optical Properties of Singlecrystalline ZnO Film Smoothly Chemical Vapor Deposited on Intermediately Sputtered Thin ZnO Film on Sapphire," *J. Appl. Phys.*, **50**(5), 3113 (1979).
- G. Galli and J.E. Coker, "Epitaxial ZnO on Sapphire," *Appl. Phys. Lett.*, **16**(11), 439 (1970).
- A.P. Roth and D.F. Williams, "Semiconducting Zinc Oxide Fims Prepared by Metal Organic Chemical Vapor Deposition from Diethyl Zinc," *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1843 (1981).
- J.G. Noltes, "Zinc Chemicals," Zinc Institute Inc., 212, New York (1973).
- A.P. Roth and D.F. Williams, "Properties of Zinc Oxide Films Prepared by the Oxidation of Diethyl zinc," *J. Appl. Phys.*, **52**, 6685 (1981).
- J.H. Ziman, "Electrons and Phonons," 285, Oxford London (1967).
- M.C. Lovell, A.J. Avery, and M.W. Vernon, "Physical Properties of Materials," 224, Van Nostrand Reinhold Press, Great Britain, (1979).
- W. Spence, "The UV Absorption Edge of Tin Oxide Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **38**(5), 3767 (1967).
- H. Czternastek, A. Brudnik and M. Jachimowski, "Indium-Doped Zinc Oxide Films by d.c. Magnetron Sputtering," *Solid State Comm.*, **65**, 1025 (1988).