

발광소자 응용을 위한 ZnO 박막의 자외선 및 가시광 발광 세기 제어

UV and visible emission intensity control of ZnO thin films for light emitting device applications

강홍성, 심은섭, 강정석, 이상렬
(Hong Seong Kang, Eun Sub Shim, Jeong Seok Kang, Sang Yeol Lee)

Abstract

ZnO thin films on (001) sapphire substrates have been deposited by pulsed laser deposition(PLD) technique for light emitting device applications. We have controlled the emission intensity of UV and visible light, depending on film thickness and various post-annealing time. UV emission became strong as the thickness of ZnO thin films increased. The intensity of visible light was strong as post-annealing temperature increased. The optical properties of the ZnO thin films were characterized by PL(photoluminescence) and the structural properties of the ZnO were characterized by XRD for the application of ZnO light emission device.

Key Words : ZnO thin films, PLD, LED, UV emission, Visible emission

1. 서 론¹⁾

ZnO는 광대역 에너지 갭(3.37eV) 을 가지는 2-6 족 화합물 반도체로서 acoustic wave 소자, 압전 소자 등의 응용[1-3]과 태양전지, 바리스터 등의 응용에 많은 가능성과 관심을 보여주고 있다[4-6]. 특히 ZnO는 플랫 패널 디스플레이 응용에서 저전압 발광을 위한 형광 물질로써도 많은 관심을 모으고 있다[7,8]. 발광소자에 관한 응용에 있어서 ZnO는 직접형 반도체로써 CdO, MgO의 합금 또는 도핑에 의해 2.8에서 4eV까지 조절이 가능하다. ZnO가 p형을 제작하기 어려운 점이 있으나 최근 p형 연구가 활발히 진행중이어서[9,10], ZnO 발광소자의 개발이 오래지 않을 것으로 보인다.

ZnO 박막은 넓은 밴드갭으로 인해 UV대역에서의 발광특성을 보이지만 실제 박막의 경우 박막이 화학양론적으로 증착되지 못하고, Zn의 과잉이나 O의 부족으로 n형의 반도체 특성을 갖게 되는데, 이 경우 green, yellow, orange 등의 가시광선 영역의 발광을 한다[13,17]. 본 논문에서 이러한 ZnO의 특성을 연구하여 UV영역과 녹색 영역의 발광세기의 조절을 연구하였다. 특별한 불순물의 도핑없이 UV영역과 녹색 영역의 발광의 세기를 조절하였는데, UV 발광은 박막의 두께를 달리하여 UV 영역 발광 세기의 변화를 관찰하였고, 녹색 영역 발광 세기의 변화는 어닐링의 온도를 달리하는 것에 의해 조절하였다. 이 연구 결과는 ZnO의 발광소자 개발에 있어서 발광영역의 변화 및 세기 조절에 유용한 자료가 될 것이다.

연세대학교 전기전자공학과
(서울시 서대문구 신촌동 134 연세대학교,
Fax : 02-364-9770
E-mail : sylee@yonsei.ac.kr)

2. 실험

ZnO 박막은 (001) 사파이어기판(Al_2O_3)위에 PLD법에 의해 증착하였고 레이저 원으로는 Q-Switched Nd:YAG laser를 사용하였다. 사용된 레이저의 파장은 355nm였다. 타겟은 ZnO 타겟을 사용하였고 레이저 밀도는 $2.5 J/cm^2$ 였다. ZnO 박막 증착시 기판 온도는 $400^\circ C$ 였다[4]. UV 발광의 세기는 증착시간 변화에 따른 박막의 두께 변화에 의해 나타났다. 가시광 발광의 세기를 조절하기 위해 $400^\circ C$ 에서 증착한 ZnO 박막을 $400^\circ C$, $500^\circ C$, $600^\circ C$, $700^\circ C$, $800^\circ C$ 에서 후열처리하였다. 각각에 대하여 X-ray diffraction(XRD) 법과 Photoluminescence (PL)을 통하여 구조적, 광학적 특성을 분석하였다. 후열처리 시간은 모두 1시간이었고 1기압의 산소 분위기압하에서 실시하였다. PL을 측정하여 박막의 광학적 특성을 조사하였고, XRD법을 이용하여 박막의 구조적 특성을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 증착된 박막은 모두 c축으로 잘 성장된 결정성 좋은 ZnO 박막을 형성하였다. 증착 시간에 따라 ZnO 박막의 두께는 증가하였고, 그림 1에서는 그 박막의 두께에 따른 결정성을 관찰하였다. X-ray rocking curve를 측정하였으며 두께 증가에 따라 FWHM 값이 감소하는 경향성이 관찰되었으며 이것은 결정성이 증가함을 나타내는 것이다. 두께는 그림 1 에서와 같이 50nm에서부터 3200nm두께까지 증착하였다.

이에 따른 PL 관찰 결과를 그림 2에 나타내었다. 두께 증가에 따라 구조적 향상과 함께 UV 발광의 세기가 증가함을 알 수 있었다. 이러한 결과로 ZnO 박막의 두께 증가에 따라 UV 발광의 세기를 증가시킬 수 있음을 알 수 있었다.

위 실험의 결과로 ZnO박막을 별도의 처리없이 두께의 증가만으로 UV의 세기가 증가함을 알 수 있었다. 두께증가에 따라 ZnO는 사파이어기판에서 오는 격자상수 차에 의한 영향이 줄어들어 좀더 화학양론적 성장을 하는 것으로 보인다. UV발광의 PL의 세기와 결정성과는 정확히 일치하지 않았는데 그것은 ZnO 박막의 PL 특성이 결정성보다는 화학양론에 의한 영향이 더 큰 것으로 보인다[14]. 즉 ZnO의 화학양론적 결합이 많을수록 UV세기가 강해진 것으로 생각될 수 있다.

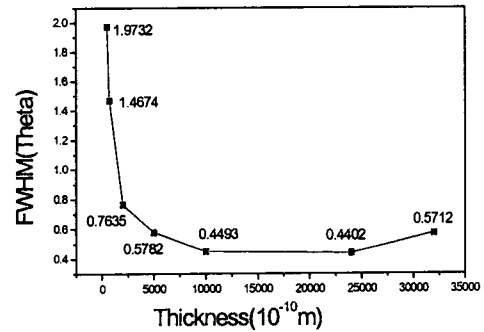


그림 1. 두께 변화에 따른 XRD의 FWHM의 변화 (X-ray rocking curve)

Fig 1. FWHM as thickness variation of ZnO (X-ray rocking curve)

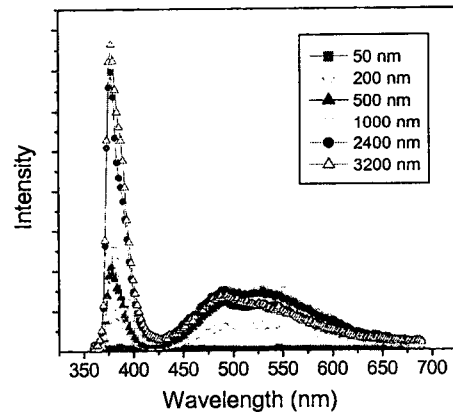


그림 2. ZnO 박막의 PL spectra

Fig 2. PL spectra of ZnO thin films

그림 3은 증착된 박막을 각각의 온도에 대해 후열처리한 결과이다. $400^\circ C$ 에서 350mTorr의 산소압하에서 박막증착후 각각의 온도에서 후열처리 하였다. 후열처리는 산소분위기, 대기압하에서 1시간을 실시하였다. 그림 3에서 보는 바와 같이 후열처리 온도의 증가에 따라 UV발광의 세기가 줄어들고 가시광 영역, 여기서는 녹색 발광영역의 빛이 현저히 증가함을 알 수 있었다. 마지막 $800^\circ C$ 후열처리의 결과는 처음 증착된 박막의 UV세기 보다 훨씬 더 커짐을 알 수 있었다. 녹색 영역의 발

광의 원인에 관해서는 많은 논의가 있어 왔다. 대부분 그 원인을 주로 산소 결핍에 의한 것으로 설명하고 있으며[13,17], 그 중에서도 특히 Vo^{+1} 에 의한 것을 그 원인으로 들고 있다[11]. 최근의 논문에서는 O_{Zn} 에 의한 발광을 녹색 영역 발광의 원인으로 설명한 논문[12]도 있으나 아직 확실히 밝혀 지지는 않고 있다.

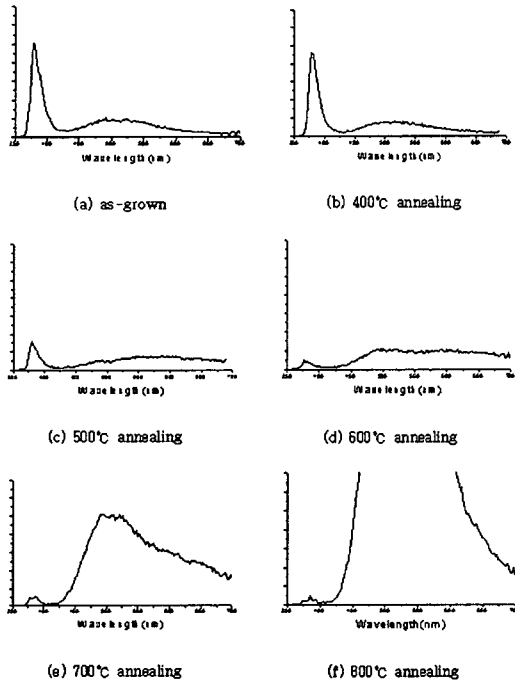


그림 3. 후열처리 온도에 따른 ZnO 박막의 PL 변화
 Fig 3. PL spectra of ZnO as variation annealing temperature. (a) as-grown, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C, (e) 700°C, (f) 800°C

그림 3에서 보는 바와 같이 별도의 불순물의 주입없이 단순히 후열처리만으로 가시광영역의 세기를 증가시킬 수 있었다. 800°C의 후열처리에서는 같은 크기의 좌표로는 크기를 표시할수 없을 정도로 강해졌다. 400°C 후열처리의 가시광 발광의 세기 보다 800°C에서 가시광 발광의 세기가 20배 정도 증가하였다.

그림 4에서는 후열처리 박막의 결정성을 조사하였다. 400°C 이후 후열처리에 따라 결정성이 좋아지는 것을 관찰할 수 있었다. 결정성의 증가는 후열

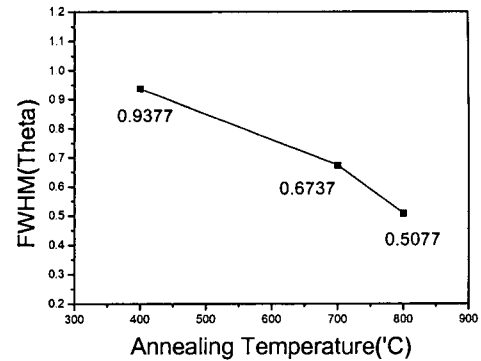


그림 4. 후열처리된 ZnO 박막의 FWHM

Fig 4. FWHM of annealed ZnO thin films

처리에 따라 ZnO 박막이 구조적으로 안정해짐을 알 수 있다. 결함에 의한 발광으로 알려진 가시광 영역의 발광에서 후열처리에 따라 가시광의 세기가 증가하고 이에 따라 결정성도 좋아진 것을 볼 수 있다. 결정성이 좋아진 것은 후열처리 온도에 의해 구조적으로 더 안정되었음을 나타낸다. 그러나 결함에 의한 발광으로 알려진 가시광 영역의 발광이 증가한 것은 Zn의 휘발과 관계가 있는 것으로 생각된다. ZnO 박막에는 ZnO와 Zn, O 등이 존재하게 될 것이다. 419.5°C의 녹는점을 가진 Zn는 온도 증가에 의해 ZnO 박막의 표면에 잔류하던 Zn가 휘발되어 수가 줄어들게 될 것이고 그것에 의해 결정성이 좋아지게 된다. 그러나 800°C에서와 같은 높은 온도에서는 Zn의 휘발과 함께 Vo^{+1} 의 증가를 유발하게 되어 가시광 영역의 발광이 증가하게 되는 것으로 사료된다[11].

4. 결론

본 논문에서는 ZnO 박막을 사파이어 기판위에 증착 후 후열 처리에 의해 가시광 영역의 세기를 조절하였고 증착 두께 조절에 의해, 즉 증착시간의 증감에 의해 UV영역의 발광의 세기를 조절하였다. 본 실험에서 나타난 가시광 영역의 빛은 녹색 발광이 우세하였다. 또한 각각의 발광 세기 증가시

결정성도 함께 증가 하므로 소자 응용에 더욱 유리할 것으로 보인다.

p-n 접합으로 LED 구현시 박막 두께 조절과 후 열처리 효과로 UV 발광과 녹색 발광의 세기 조절에 응용할 수 있을 것이다.

감사의 글

이 논문은 우진산전(주)의 반도체 LED 신소재 개발사업에 의해 지원되었습니다.

참고 문헌

- [1] Ahmed Nahhas, Hong Koo Kim, Fean Blachere, Appl. Phys. Lett. 78, 1151(2001)
- [2] V. Craciun, J. Elders, J. G. E Gardeniers, Ian W. Boyd, Appl. Phys. Lett. 65, 2963(1994)
- [3] V. Srikant, D, R. Clarke J. Appl. Phys. 83, 5447 (1998)
- [4] Thin Film Solar Cells, edited by K. L. Chopra and S. R. Das (Plenum, New York, 1983), p. 607.
- [5] K. Sato and Y. Takada, J. Appl. Phys. 53, 8819 (1982).
- [6] F.-C. Lin, Y. Takao, Y. Shimizu, and M. Egashira, Sens. Actuators B 24-25, 843 (1995).
- [7] C. T. Troy, Photonics Spectra 31,34(1997).
- [8] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, J. Caruso, M. J. Hampden-Smith, and T. T. Kodas, J. Lumin. 75,11(1997).
- [9] Y. R. Ryu, W.J. Kim, H. W. White, Journal of crystal growth 219, 419(2000).
- [10] Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong, H. W. White, Journal of crystal growth 216, 330(2000).
- [11] Wei Li, Dongsheng Mao, Fumin Zhang, Xi Wang, Xianghuai Liu, Shichang Zou, Yukun Zhu, Qiong Li, Jingfang Xu, Nuclear Instruments and Methods in Physical Research B 169, 53 (2000).
- [12] Bixia Lin, Zhuxi Fu, Yundo Jia, Appl. Phys.

Lett. 79, 943(2001)

- [13] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, B. E. Gnade J. Appl. Phys. 79 (1996).
- [14] Sang Hyuk Bae, Sang Yeol Lee, Beom Jun Jin, Seongil Im, Applied Surface Science 169-170 (2001).
- [16] S.A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, J. Appl. Phys. 84 (1998).
- [17] K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, and J.A. Voigt, Appl. Phys. Lett. 68 (1996).