

펄스레이저 증착법으로 성장된 ZnO 박막의 어닐링 온도변화에 따른 구조적, 광학적 특성에 관한 연구

김재홍, 이 천

인천시 남구 용현동 253 인하대학교 전기공학과 레이저연구실

Annealing Effect on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by Pulsed Laser Depositor

Jae-Hong Kim, Cheon Lee

Department of Electrical Engineering Inha University, Incheon 402-020

Astract - ZnO thin films on (001) sapphire substrates have been deposited by pulsed laser deposition(PLD) technique using an Nd:YAG laser with a wavelength of 266 nm. During deposition, the experiment of the deposition of ZnO thin films has been performed for substrate temperatures in the range of 400 °C and flow rate of 350 sccm, films have been annealed at various substrate temperatures after deposition. After post-annealing treatment in the oxygen ambient, the structural properties of ZnO thin films were characterized by diffraction (XRD), SEM and the optical of the ZnO were characterized by photoluminescence (PL)

도 99.99 %의 ZnO 타겟을 사용하였고, 기판으로는 0.5 mm x 0.5 mm 크기의 (001) 사파이어 기판을 사용하였다. 타겟과 기판과의 거리는 4 mm이고, 증착동안에 레이저 펄스가 연속적으로 타겟의 새로운 면에 조사 되도록 하기 위하여 타겟 홀더를 회전하였다. 레이저 밀도는 0.2 J/cm<sup>2</sup> 이었다. 증착 전에 사파이어 기판은 아세톤과 메탄올 순으로 10분 동안 유기물을 제거하기 위해 초음파 세척을 한 후 질소가스로 건조 시켰다. 위와 같은 증착 시스템에서 ZnO 박막 증착시 기판온도는 400°C, 산소분위기압은 350 sccm 이었다. 본 연구에서는 펄스 레이저 증착법에 의해 성장한 ZnO 박막을 온도 400°C, 600°C, 800°C에서 후열처리한 박막들을 비교하여, 각각에 대하여 XRD( $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$ ), SEM 과 PL을 통하여 구조적, 광학적 특성을 분석하였다. 후열처리 시간은 모두 1시간이었고, 1기압의 산소 분위기압하에서 실시하였다.

1. 서 론

ZnO는 II-VI족 n형 반도체로 GaN과 같은 육방정계 울자이트(Wurtzite) 결정구조이며 실온에서 에너지 갭이 대략 3.37 eV이고, 광대역의 여기자 결합에너지 60 meV 가지며, 높은 녹는점 2248 K의 특성을 지닌다[1-2]. 현재 ZnO는 GaN을 이용한 blue 발광다이오드와 같은 단파장 발광소자의 연구가 활발히 이루어지고 있다[3]. ZnO 박막은 사파이어(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)와 GaAs등에서 성장시켜 PL 특성을 연구하고 있지만, 광전자 특성을 연결하기 위해서 실리콘 기판위에 성장시킬 필요가 있다[4]. ZnO 박막을 형성하는 방법으로는 화학증기증착, MBE, sol-gel 증착법, RF 마그네트론 스퍼터링등의 방법이 있다[5]. 종래의 방법으로 형성된 ZnO 박막은 화학양론적으로 증착되지 못하며, 흔히 아연의 과잉이나 산소의 부족이 나타난다[6]. 이에 본 연구에서는 화학양론적으로 우수한 펄스 레이저 증착법을 사용하여 ZnO 박막을 증착 하였으며, 펄스 레이저 증착법은 낮은 증착온도 범위에서 고품질의 배향성 박막을 형성하고 강한 에너지를 사용하기 때문에 높은 증착속도를 갖는다[7]. 본 연구에서는 PLD 증착법을 사용하여 사파이어 기판 위에 증착시킨 ZnO 박막의 후열처리 특성에 관하여 XRD, SEM과 PL을 통하여 구조적, 광학적 특성을 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1의 XRD 스펙트럼에서 보는 바와 같이 400°C에서 (001) 사파이어 기판위에 증착 시킨 ZnO 박막은 우점 되는 방향 없이 (101), (100), (004) 세 개의 방향성을 갖는 다결정 hexagonal wurtzite 구조를 나타내고 있다. 특히 산소결핍과 관계가 있는 (101) ZnO 피크는 (002) ZnO 피크 근처에서 나타났으며, 이는 성장된 박막이 많은 산소결핍을 가지고 있음을 암시한다[8]. 기판온도 400°C 이하에서 성장시킨 ZnO 박막에서는 가시적인 피크를 관찰할 수가 없었다. 그리고 400°C 이외의 기판온도에서 성장시킨 박막에서만 (006) 피크가 관찰되었는데, 이는 400°C에서 성장시킨 ZnO 박막이 다른 박막들에 비해서 더욱 조밀하다는 것을 암시한다. 기판온도의 박막 성장에 대한 영향은 다음과 같이 요약할 수 있다. 기판온도의 증가는 표면에서 아연분자와 산소분자가 화학양론적 결합하기에 필요한 에너지를 열에너지의 형태로 제공하며, 따라서 형성되는 ZnO 박막의 조성은 고온에서 조성비가 잘 맞게 된다. 그러나 본 실험에서의 ZnO 박막은 ZnO와 사파이어 기판과의 격자상수의 차이 때문에 박막과 기판의 계면에 상당한 스트레스를 야기하여 양질의 단결정 ZnO 박막을 성장시킬 수 없었다고 사려 된다.

2. 실험

본 실험에서 사용된 ZnO 박막의 형성방법은 신소재 연구에 각광 받는 펄스 레이저 증착법을 사용하였다. 본 실험에 사용된 챔버의 초기 진공도는 확산펌프를 사용하여 10<sup>-6</sup> Torr까지 만들 수 있으며, 기판온도를 조절하기 위하여 저항가열히터를 사용하여 기판온도를 제어하였다. 레이저원으로는 1064 nm의 기본파를 갖는 Nd:YAG 레이저의 4고조파( $\lambda = 266 \text{ nm}$ ) 성분을 사용하여 타겟에 조사하였다. 박막 증착을 위한 타겟으로는 지름 1 inch 순

ZnO에서의 발광현상은 크게 UV광과 가시광으로 나눌 수 있다. UV광의 경우 밴드갭 근처의 재결합에 의해, 그리고 가시광의 경우, 특히 녹색과 노란색의 발광은 산소의 vacancy와 Zn의 과잉으로 인한 점결함으로부터 발생된다는 것이 알려져 있다[9]. particle size가 6nm 이하일 경우, particle 안에서 전자와 정공들의 양자구둑(quantum confinement) 때문에 방출 스펙트럼에서 더 짧은 파장으로의 이동이 발생한다. 그리고 방출 스펙트럼의 peak는 3nm 이하의 particle size일 경우 blue 영역에 위치한다[10]. 그림 2는 기판온도 400°C에서 증착한 ZnO 박막의 PL 특성을 나타낸 그림이다. PL 측정으로부터, UV(380nm) peak와 강한 blue peak(460-490nm)의 발생을

볼 수 있었다.

그림 3은 펄스레이저증착법에 의해 (001) 사파이어 기판위에 기판온도 400℃에서 성장된 ZnO 박막의 SEM 사진이다.

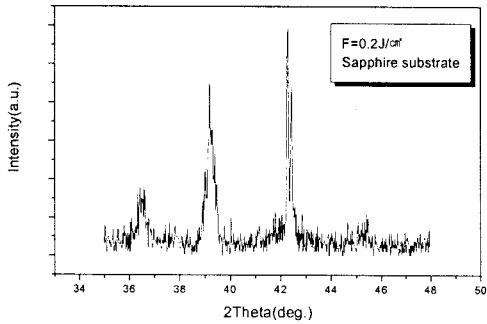


그림 1. 기판온도 400℃에서 증착한 ZnO 박막의 XRD 결과

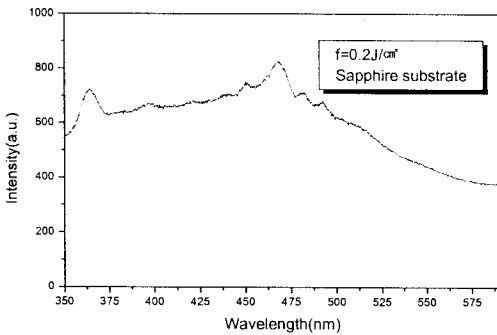


그림 2. 기판온도 400℃에서 증착한 ZnO 박막의 PL 특성

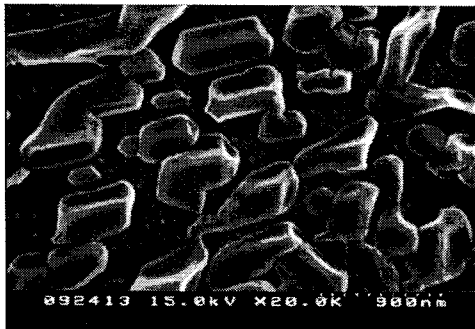


그림 3. 기판온도 400℃에서 증착한 ZnO 박막의 SEM 사진

산소 분위기압 하에서 후열처리한 박막들을 비교 하기 위해서, ZnO 박막들은 온도 400 에서부터 800 ℃ 까지 다양한 온도에서 1 시간 동안 후열처리 되었다. 후열처리 된 모든 ZnO 박막들은 결정성 있는 c축 성장을 하였다. 그림 4에서는 각각의 XRD 측정으로부터 FWHM을 비교하였다. 400℃ 이상에서 후열처리한 모든 ZnO 박막들은 점결함 감소에 의해 결정성이 향상 이 나타났으며 c 축 성장을 나타내었다. 그림 5는 Ellipsometer(Model:

Plas Mos SD 2302)를 사용하여 후열처리 온도에 따른 ZnO 박막의 두께를 비교하였다. 온도 800℃ 에서 FWHM이 상당히 증가 하였는데, 이는 그림 5에서 보는 바와 같이 박막두께의 감소에 기인한 것으로 사려된다. 왜냐하면 사파이어와 ZnO는 모두 육방정계의 구조를 갖고 있어 에피택셜한 박막이 형성되지만, 두 종류의 물질은 각각 다른 격자상수를 갖고 있다. 그러므로, 사파이어 위에 ZnO가 증착되면 격자상수의 차이만큼 계면에서의 ZnO의 원자 간격이 달라져야 할 것이다. 격자구조에서의 원자간격의 차이는 결국 박막의 스트레스를 야기한다. 따라서, 사파이어 위에 증착되는 ZnO 박막에서 계면 부분에 해당하는 부분은 그만큼 격자상수의 차이로 인한 힘을 받게 될 것이고, 격자가 쪼개지거나 grain boundary를 형성할 가능성이 있다. 이러한 과정에 의해 박막의 결정성은 악화될 것이다. 그러므로, 박막의 두께가 감소한다면 계면에서의 스트레스가 박막 전체에 미치는 영향은 증가할 것이다. 그림 6은 400 ℃에서 (001) 사파이어 기판위에 증착 시킨 박막을 600 ℃에서 후열처리한 ZnO 박막이며, 34.6 근방에 (002) ZnO 피크를 나타내고 결정성 있는 c축 성장을 나타내었다. 이는 다결정성 ZnO 박막이 후열처리 후 충분한 열에너지 공급에 의한 재결정화 과정을 통하여 단결정 ZnO 박막이 형성되었음을 의미한다. XRD 결과로부터 모든 ZnO 박막의 결정성이 후열처리에 의해 향상 되었음을 알 수 있다. 그림 7은 각각의 온도 변화에 따른 ZnO 박막의 표면을 나타내는 사진이다. 본 연구에서 측정된 박막들은 후열처리 온도가 증가함에 따라 grain size가 증가하였으며 원추형의 형태로 성장하였다. Fujimura는 낮은 표면 에너지를 가진 입자는 박막이 성장함에 따라 더 크게 될 것이며, 박막의 방향은 가장 낮은 표면 에너지를 가진 하나의 결정학적인 방향으로 발전할 것이라고 했다[1].

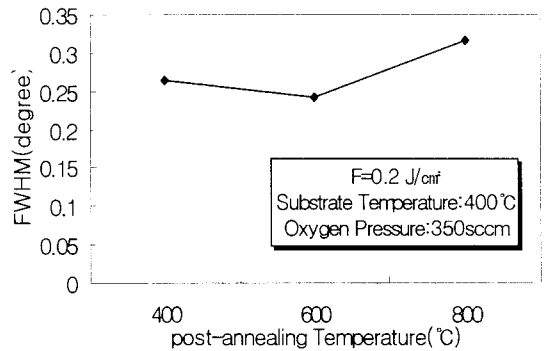


그림 4. 400℃, 600℃, 800℃ 에서 후열처리한 기판의 FWHM 비교

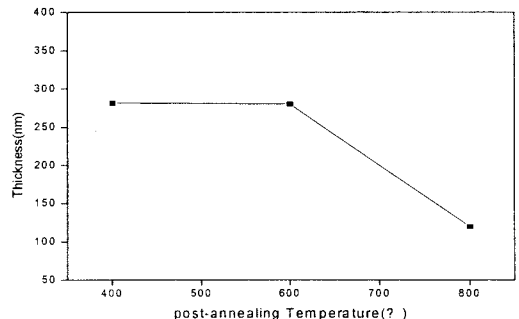


그림 5. 400℃, 600℃, 800℃ 에서 후열처리한 기판의 Thickness 비교

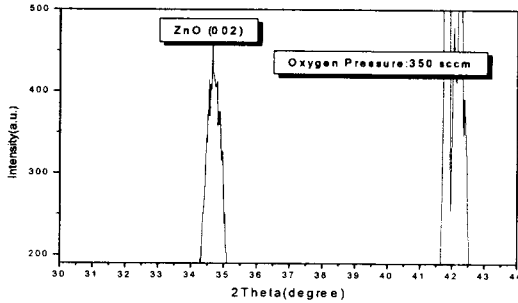


그림 6. 400°C에서 증착한 기판을 600°C에서 후열처리한 기판의 XRD 결과

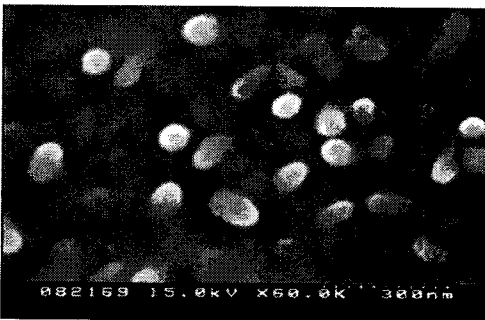
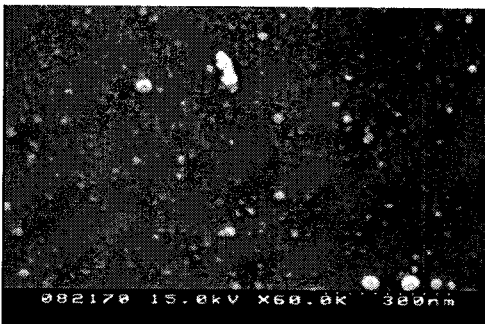
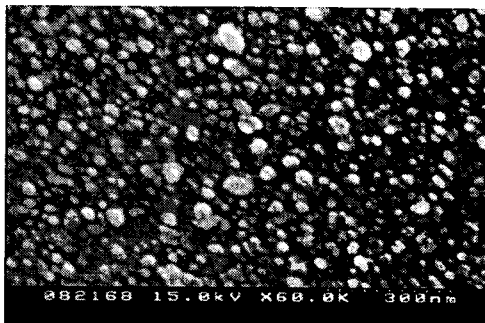


그림 7. 후열처리 온도에 따른 ZnO 박막의 SEM 사진 (a) 400°C, (b) 600°C, (c) 800°C

그림 8에서의 PL 결과를 보면 green 과 blue 영역에서 강한 peak가 각각 535와 435nm 근처에서 나타났다. 후열처리 온도가 400°C에서 600°C로 증가할 때, UV peak가 감소하고 넓어졌다. 이는 큰 격자상수 차이에 의해 고립된 excitons 때문인 것으로 사려되며[12], 후열처리

온도가 증가함에 따라 green-yellow peak가 증가하였다. green-yellow peak는 산소공핍이나 아연 과잉 등의 점결합 등으로 인해 생기는 것으로 여겨지고 있다. ZnO 박막이 산소분위기 하에서 열처리가 되면, 산소공공이 형성되기 시작하여 화학양론적인 박막을 형성할 수가 없다. 산소공공 밀도의 증가는 결과적으로 green-yellow peak의 세기를 증가시켜 Red-shift 현상을 야기시킨 것으로 사려된다. 산소분위기압하에서 ZnO 박막을 온도 800°C에서 후열처리하면, 최대 peak의 위치가 더욱 짧은 파장으로 이동하는 Blue-shift 현상이 나타났다. 이 방출은 앞서 논의한 바와같이 급격한 두께감소에 따른 스트레스의 감소에 의해 산소의 부족이나 아연의 과잉 같은 결합의 발생비율이 상대적으로 크게 발생으로 인한 밴드와 밴드 사이의 이동에 있어서 free exciton 보다 free electrons에 의한 것이라고 사려된다[13]. 본 연구에서는 후열처리 온도 변화에 의해 상당한 짧은 파장의 방출을 얻을 수 있었다.

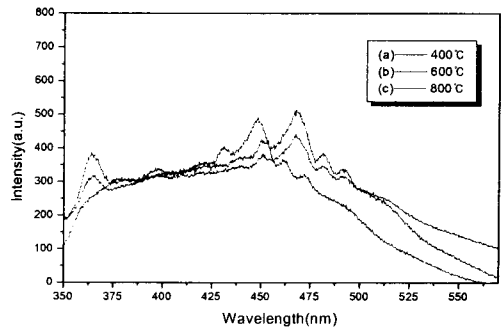


그림 8. 400°C, 350sccm에서 증착한 기판을 (a) 400°C (b) 600°C (c) 800°C에서 후열처리한 기판의 PL 특성

#### 4. 결 론

본 연구에서는 펄스 레이저 증착법으로 ZnO 박막을 제작하였다. 후열처리 전 모든 ZnO 박막은 ZnO와 사파이어 기판과의 격자상수의 차이 때문에 박막과 기판의 계면에 상당한 스트레스를 야기하여 다결정성을 나타냈었으며, UV(380nm) 영역과 blue(460-490nm) 영역에서의 peak를 관찰할 수 있었다. 기판온도 400°C, 분위기 산소압 350 sccm에서 증착된 박막들을 400°C, 600°C, 800°C에서 후열처리하였다. 후열처리 된 ZnO 박막의 특성은 XRD와 PL결과에서도 알 수 있듯이 박막의 구조적이고 광학적인 특성에 변화를 준다는 것을 알 수 있다. 후열처리 한 모든 ZnO 박막의 구조적 특성은 온도가 증가함에 따라 c축으로 성장하여 결정성이 크게 향상되었으며, 자외선의 세기가 감소하였다. 그러나, 600°C에서는 green peak(500-540 nm)의 증가하는 red-shift 현상을 관찰할 수 있었으며, 800°C에서는 급격한 두께감소로 인한 blue peak의 급격한 감소와 함께 더욱 짧은 파장으로의 이동하는 blue-shift 현상이 나타났다. 이러한 결과들로 미루어 볼 때 본 연구에서 사파이어 기판위에 성장한 ZnO 박막은 화학양론적 성장이 제대로 이루어지지 않는 후열처리과정을 통하여 ZnO 박막의 결정성 및 광학적 특성을 조절할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

#### [참 고 문 헌]

[1] H. Kim, A. Pique, J. S., "Effect of aluminum dopin g on zinc oxide thin films grown by pulsed laser depo

sition for organic light-emitting devices", *Thin Solid Films*, 798-802, 2000

[2] A. Mitra, R. K. Tharja, "Synthesis and characterization of ZnO thin films for UV laser", *Applied Surface Science*, 232-239, 2001

[3] Y. R. Ryu, S. Zhu, "Synthesis of p-type ZnO films", *Journal of crystal growth*, 330-334, 2000

[4] B. S. Li, Y. C. Liu, "The photoluminescence of ZnO thin films grown on Si (100) substrate by plasma-enhanced chemical vapor deposition", *Journal of crystal growth*, 479-483, 2002

[5] V. Craciun, S. Amirhaghi, "Effect of laser wavelength and fluence on the growth of ZnO thin films by pulsed laser deposition", *Applied Surface Science*, 99-106, 1995

[6] V. Craciun, J. Perriere, "Low-temperature growth of epitaxial ZnO films on (001) sapphire by ultraviolet-assisted pulsed laser deposition", *Appl. Phys. A* 69, 531-533, 1999

[7] B. Hopp, N. Kresz, "Spatial separation of fast and slow components of pulsed laser plumes", *Applied Surface Science*, 1-5, 2001

[8] Ianno NJ, McConville L, Shaikh N, Pittal, Snyder PG. "Characterization of pulsed laser deposited zinc oxide." *Thin Solid Films*. (1,2), pp. 92-99. 1999

[9] H. J. Egelhaaf, D. Oelkrug, "Luminescence and non-radiative deactivation of excited states involving oxygen defect centers in polycrystalline ZnO." *Journal of Crystal Growth*, Vol.161, pp. 192, 1996

[10] M. Abdullah, S. Shibamoto, K. Okuyama, "Synthesis of ZnO on SiO<sub>2</sub> nanocomposites emitting specific luminescence colors." *Optical Materials* 26, pp. 95-100, 2004

[11] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, et al., *Crystal Growth* 130, 1993, pp. 269

[12] D.M. Bagnall, Y.F. Chen, Z. Zhu, et al., *Appl. Phys. Lett.* 73, 1998, pp. 1038.

[13] Mathew Joseph, Hitoshi Tabata, Tomoji Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38, 1999, pp.1205