

# 펄스 레이저 증착법에서 증착 각도 변화에 따른 ZnO 박막 형성 메카니즘

김재원, 강홍성, 이상렬  
연세대학교

## Investigation on formation mechanism of ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition depending on plume-substrate angles

Jae Won Kim, Hong Seong Kang, and Sang Yeol Lee  
Yonsei University

### Abstract

ZnO thin films were grown at different plume-substrate angles by pulsed laser deposition (PLD). From the X-ray diffraction (XRD) result, all ZnO thin films were found to be well c-axis oriented and c-axis lattice constant approached the value of bulk ZnO as plume-substrate(P-S) angle decreased. The grain size of ZnO thin films measured by atomic force microscopy increased and the UV intensity of ZnO thin films investigated by photoluminescence increased as P-S angle decreased. It is found that the improvement of structural and optical properties mainly comes from the reduction of the flux of ablated species arriving on a substrate per a laser shot by tilting a substrate parallel to the plume propagation direction.

**Key Words** : ZnO, off-axis, PLD

### 1. 서론

ZnO는 상온에서 3.37 eV의 에너지 밴드갭을 갖는 직접형 반도체로서 육방정계 울자이트(Wurtzite) 결정구조를 갖는다. ZnO는 큰 밴드갭 에너지와 60meV의 큰 엑시톤 바인딩 에너지 등의 장점 때문에 최근 레이저 다이오드(LD)나 발광다이오드(LED)로의 응용을 위한 연구가 활발히 진행 중이다[1].

레이저에 의해 형성된 플룸의 진행방향과 기판을 평행하게 위치시키는 off-axis pulsed laser deposition(PLD)에 관한 연구는 1992년 Holzapfel 등에 의해 보고되었으며, YBCO 박막에서 마이크론 크기의 파티클(particle)을 대부분 제거하였을 뿐만 아니라 박막의 화학량론 또한 향상되는 결과를 얻었다[2].

본 연구에서는 위의 결과를 활용하여, 플룸의 진행방향과 기판 사이에 각도를 변화시켜가며 PLD 법으로 ZnO 박막을 증착하였고 이에 따른 ZnO 박막의 특성과 박막 형성의 메카니즘에 대해서 알아 보았다.

### 2. 실험

Pulsed laser deposition 법으로 (001) 사파이어 기판 위에 ZnO 박막을 증착하였다. Q-switched Nd:YAG 레이저의 355nm 파장의 빔을 타겟에 45°로 입사하여 증착하였다. 타겟은 순도 99.999 %의 ZnO를 사용하였으며 증착시 레이저의 에너지 밀도와 반복률은 각각 2.5 J/cm<sup>2</sup>, 5Hz 였다. 챔버내의 초기 진공은 터보 분자 펌프를 이용하여 10<sup>-6</sup> Torr까지 내렸으며 순도 99.99%의 산소 가스를

이용하여 350 mTorr의 산소분압 하에서 증착하였다.

레이저에 의해 생성된 플룸의 진행방향과 기판 (P-S)의 각도를 0°, 45°, 90°로 변화시켰다. 기판과 타겟간의 거리 효과를 없애기 위해서 모든 증착에서 기판과 타겟 가운데와의 거리를 5cm로 일정하게 유지하였으며 모든 측정은 박막의 중앙에서 이루어졌다. P-S 각도에 따른 ZnO 특성 변화 mechanism을 알아보기 위해 P-S 각도를 90°로 모든 조건이 동일한 상태에서 반복률만을 2, 5, 10Hz로 변화시켜 가며 ZnO 박막을 증착하였다. 구조적 특성의 연구를 위해  $\lambda = 1.5418 \times 10^{-10}$  m인 Ni-filtered Cu K $\alpha$ 를 사용한 X-ray diffraction (XRD) 측정을 실시하였다. 광학적 특성은 325nm의 파장과 20mW의 파장을 가지는 HeCd laser를 이용하여 Photoluminescence(PL) 측정을 통해 연구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

플룸의 진행방향과 기판 사이(P-S)의 각도에 따른 증착률은 0°, 45°, 90°에서 각각 1.02, 1.47, 2.43 Å으로 P-S 각이 커질수록 플룸이 기판에 닿는 표면적이 커져서 증착률이 높아졌다. 증착률은 SEM 측정 결과로부터 산출되었으며 증착 시간을 조절하여 7,290Å 두께로 박막을 증착하였다.

그림 1은 0°의 P-S 각에서 증착된 ZnO 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것으로 모든 P-S 각에서 증착된 박막은 그림 1에서 보여지는 바와 같이 c축으로 잘 성장되었다. (002) peak의 full width at half maximum(FWHM) 값과 (002) peak의 각도로 산출한 c축 격자상수 값을 표 1에 나타내었다.

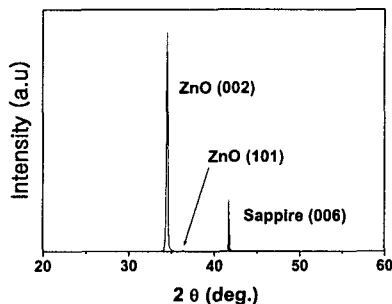


그림 1. 0°의 P-S 각도에서 증착된 ZnO 박막의 XRD 패턴.

P-S 각도가 작아짐에 따라서 c축 격자상수는 커지며 bulk ZnO의 c축 격자상수에 가까워진다. 이는 원래 tensile strain을 받으며 성장되는 ZnO 박막이 P-S 각도가 작아짐에 따라서 그 tensile strain이 완화됨을 나타낸다. XRD 패턴의 (002) peak를 확대해 보면, 모든 회절 peak는 비대칭적으로 높은 각의 peak가 더 넓게 분포되어 있는 것을 볼 수 있는데 이는 c축으로의 격자 간격이 더 짧은 것이 많이 존재하기 때문이며 ZnO 박막이 tensile strain 하에 있다는 것을 보여준다[3].

표 1. P-S 각도에 따른 (002) peak의 FWHM과 c축 격자상수.

P-S 각도 (°)	FWHM	c(Å)
0	0.193	5.2007
45	0.193	5.1992
90	0.195	5.1978
Bulk ZnO		5.2069

그림 2는 P-S 각도에 따른 ZnO 박막의 AFM image를 나타낸다. P-S 각도가 감소함에 따라서 grain size가 커지는 것을 알 수 있다.

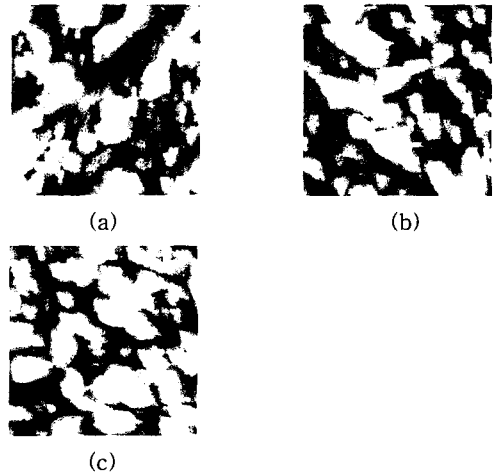


그림 2. (a) 0°, (b) 45°, (c) 90°의 P-S 각도에서 증착된 박막의 AFM image(2×2μm).

P-S 각도에 따른 ZnO 박막의 광학적 특성을 알아보기 위해 PL을 측정하였다. ZnO 박막의 PL 측정에서, UV intensity는 박막의 화학양론과 관계가 있으며 visible intensity는 박막의 결함과 관련되어

있다고 알려져 있다[4,5]. P-S 각도가 작아짐에 따라서 ZnO 박막의 UV intensity는 커졌으며 visible intensity는 감소하였다. 이는 P-S 각도가 감소함에 따라서 ZnO 박막의 화학양론의 증가와 결합의 감소를 나타낸다.

앞에 증착물에서 보았듯이, P-S 각도의 변화는 단위 시간당 레이저에 의해 기판에 도달하는 ZnO 입자들의 양에 변화를 준다. 단위 시간에 기판에 도달하는 양이 너무 많게 되면 이 입자들이 기판 위에서 제자리를 찾기 전에 다음 레이저 샷에 의한 입자들이 기판에 도달하여 성장에 나쁜 영향을 미치게 된다. P-S 각도의 감소는 단위 시간에 기판에 도달하는 양을 감소시켜 위와 같은 supersaturation 현상을 억제하고 strain의 감소와 화학양론의 증가, 그리고 grain 크기의 증가를 가져왔다고 사료된다.

이러한 mechanism을 확인하기 위하여 동일한 조건하에서 반복률만을 2, 5, 10 Hz로 바꾸어 단위 시간에 기판에 도달하는 ZnO 양을 변화시켜 가면서 ZnO 박막을 증착하여 그 특성을 살펴보았다.

그림 3은 반복률을 변화시켜 가면 증착된 ZnO 표면 SEM image 이다. 2, 5 Hz 에서는 큰 변화가 없는 반면 10Hz에서는 grain size가 크게 감소한 것을 알 수 있다.

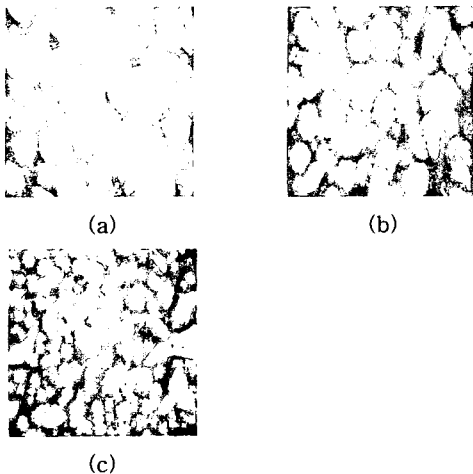


그림 3. (a) 2 Hz, (b) 5 Hz, (c) 10 Hz 의 반복률로 증착된 ZnO 박막의 표면 SEM image.

XRD 측정 결과, 2, 5 Hz에서 증착된 ZnO 박막의 (002) peak의 FWHM은  $0.22^\circ$ 인 반면에 10 Hz

에서 증착된 ZnO 박막의 FWHM은  $0.26^\circ$ 로 더 큰 값을 나타내었다.

이와 같이, 단위 시간에 기판에 도달하는 ZnO 양이 너무 많게 되면 supersaturation 현상에 의해 ZnO 박막 품질의 저하를 확인할 수 있었다. 따라서, P-S 각도에 따른 ZnO 박막의 특성 변화 또한 단위 시간에 기판에 도달하는 ZnO 입자의 양의 변화에 의한 것이라고 사료된다.

#### 4. 결론

PLD 법으로 필름의 진행방향과 기판 사이의 각도를 변화시켜 가며 ZnO 박막을 증착하였다. P-S 각도가 작아짐에 따라서 ZnO 박막의 strain의 감소와, 화학양론의 증가, grain size의 증가를 알 수 있었다. 이는 P-S 각도의 감소에 따른 단위 시간당 기판에 도달하는 ZnO 입자의 감소로 인해서 supersaturation 현상을 억제했기 때문이라고 사료되며 이를 반복률 변화 실험을 통해서 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 에너지관리공단 학술진흥사업에 의해 지원 되었음.

#### 참고 문헌

- [1] Hong Seong Kang, Jeong Seok Kang, Jae Won Kim, Sang Yeol Lee, J. Appl. Phys. vol. 95, No. 2, p. 1246, 2004.
- [2] Douglas B. Chrisey, and Graham K. Hubler, "Pulsed Laser Deposition of Thin Films", John Willey & Sons, INC., p. 318, 1994.
- [3] Yefan Chen, Darren Bagnall, Takafumi Yao, Materials Science and Engineering B 75 p. 190, 2000.
- [4] B.J. Jin, S.H. Bae, S.Y. Lee, S. Im, Materials Science and Engineering B71, p. 301, 2000.
- [5] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, and B. E. Gnade, J. Appl. Phys. vol 73, No. 10, p. 7983, 1996.