

ZnO/MgO 막의 열처리에 따른 물성 변화

최우희, 마대영*
경상대학교 전기공학과

Influence of annealing on the properties of ZnO/MgO films

Mu-Hee Choi, Tae-Young Ma*
Gyeongsang National University*

Abstract : ZnO films were deposited on MgO substrates (ZnO/MgO) by ultrasonic spray pyrolysis. Substrate temperature varied from 250 °C to 350 °C. The crystallographic properties and surface morphologies of the ZnO/MgO films were studied by X ray diffraction and scanning electron microscopy. The properties of photoluminescence (PL) for the films were investigated by dependence of PL spectra on the substrate temperature and the annealing temperature. The ZnO/MgO films prepared at 350 °C showed the strongest UV emission peak at 18 K and 300 K among the films in this study.

Key Words : ZnO films, PL, UV emission, Ultrasonic spray pyrolysis

1. 서 론

디스플레이와 DVD 산업의 발전과 함께 자외선(UV) 및 청색파장의 빛을 발광할 수 있는 wide band gap 반도체에 대한 연구가 꾸준히 이루어지고 있다. 이를 위한 wide band gap 반도체로는 GaN, SiC 등이 주로 연구되어 왔으나, 최근들어 ZnO가 UV 및 청색 발광체로[1-4] 큰 관심을 모으고 있다. ZnO는 3.37 eV의 에너지갭과 59 meV에 해당하는 큰 여기 결합 에너지를 갖고 있으며, 이것은 고온에서의 높은 방사효율을 가능하게 한다. 또한 ZnO는 GaN, SiC와 달리 재료의 가격이 낮으며, 다양한 제조공정이 개발되어 있고, 열적 및 화학적 안정성이 높아 단파장 영역 광소자의 후보물질로는 최적의 조건을 갖고 있다. ZnO막을 제조하기 위해 분무열분해법(spray pyrolysis), rf magnetron sputtering, 졸겔법(Sol-Gel) 및 유기금속화학증착법(MOCVD, metal organic chemical vapor deposition) 등이 사용되어 왔다. 그 중에서 초음파분무법은 장치의 간단함과 사용원료의 낮은 가격 때문에 매우 유용한 방법으로 간주된다. 본 연구에서는 MgO 위에 ZnO막(ZnO/MgO)을 초음파분무법으로 증착하였다. 증착온도에 따른 ZnO/MgO막의 구조적 및 전기적특성을 조사하였으며 PL 특성을 분석하였다. ZnO/MgO막을 800 °C에서 30 분간 진공 및 대기 중에서 열처리한 후 구조적, 전기적 및 PL 특성의 변화를 관찰하였다.

2. 실험

MgO 단결정웨이퍼 위에 약 800 nm 두께의 ZnO막을 초음파분무법으로 성장시켰다. ZnO 증착을 위해 메탄올에 희석된 zinc acetate를 zinc의 전구체(precursor)로 선

택하였다. 메탄올 내의 zinc acetate의 농도는 0.03 mol/l 이다. 미립자화된 에어로 졸은 반응가스인 질소가스에 의해 운반되어 기판에 이른다. 반응가스의 유속(flow rate)은 1 l/min이고 기판온도는 250 °C, 300 °C, 350 °C로 하였다. ZnO막의 화학양론적결합을 향상시키기 위해 800 °C에서 30 분동안 열처리하였다. XRD와 SEM을 사용하여 막의 결정학적 특성들과 형태학적 특성들을 조사하였다. X-선 원은 Cu-K α ($\lambda=0.1542$ nm)를 사용하였고 주사각은 20°에서 60°까지로 하였다. 막의 비저항은 4 단자법으로 측정하였다. 급속열처리에 의한 인듐분포의 변화를 AES로 관찰하였다. Cd-He laser (325 nm)를 입사파로 사용하여 ZnO막의 PL특성을 조사하였다. Cd-He 레이저의 출력은 50 W였다. GaAs 감지기를 사용하였으며, 감지기의 노출시간은 200 ms이었다. 2 장의 본문 내용이 들어가는 자리입니다.

3. 결과 및 고찰

MgO 기판 위에 ZnO막을 증착하였다. 이때 기판온도는 250 °C, 300 °C, 350 °C였다. 그림1은 기판온도 및 열처리온도에 따른 ZnO막의 grain size를 XRD 결과로 구한 것이다. 기판온도에 관계없이 (002)방향의 피크만 관측되었다. 특히 기판온도 300 °C에서 증착된 ZnO막이 가장 큰 grain을 나타내었다. 열처리(800 °C, 30분)에 의해 grain의 크기가 증가하였으며, 공기와 진공의 열처리 분위기에 따른 grain size의 차이는 나타나지 않았다. 300 °C에서 증착한 ZnO막의 면간 거리가 가장 넓었으며, 열처리에 의해 면간 거리가 증가하였다. 기판온도 300 °C에서 증착된 막의 경우 가장 스트레스를 적게 받으며, 열처리에 의해 스트레스가 완화됨을 알 수 있었다.

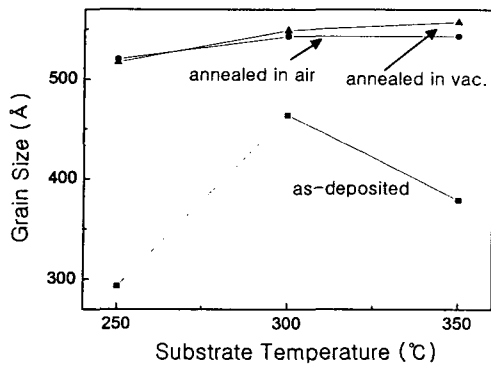


그림 1. 기판온도 및 열처리온도에 따른 grain size 변화

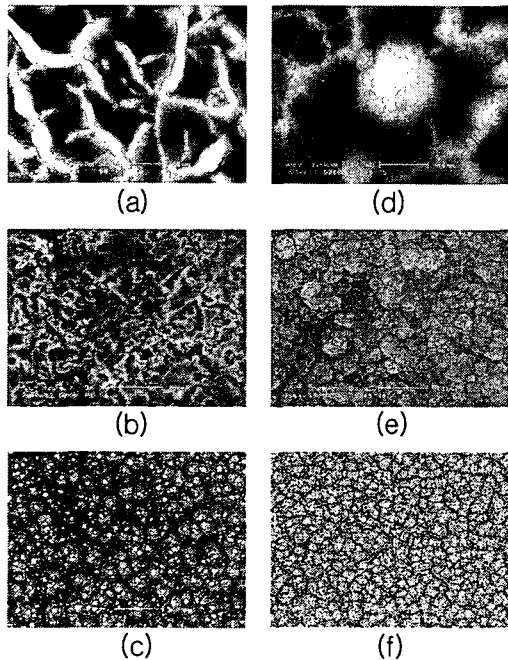


그림 2. ZnO/MgO막의 SEM사진

그림2는 ZnO/MgO막의 SEM사진을 나타낸 것이다. 기판온도에 따라 막의 표면형상이 많이 달라짐을 볼 수 있다. 기판온도가 증가함에 따라 결정덩어리의 크기가 증가하며, 기판온도 350 °C에서는 산맥형태의 굵은 결정 덩어리가 형성되었다. 열처리를 통해 이것이 피라미드 구조의 일그러진 형태임을 알 수 있었다.

ZnO막의 PL특성을 18 K에서 측정하였다. 대표적으로 기판온도 350 °C에서 증착한 ZnO/MgO막의 PL특성을 그림3에 나타내었다. 3.374 eV의 UV 및 이것의 phonon replica에 의한 피크가 측정되었다. 3.374 eV 피크는 free exciton에 의한 것으로 알려져 있다. 열처리에 의해 yellow부근의 피크치가 증가하였다. 열처리에 의해 막내의 결함이 오히려 증가하는 것으로 생각된다. 특히 대기에서 열처리할 경우, UV 피크는 급격히 감소하였다.

ZnO/MgO막의 UV emission 특성을 향상시키기 위해서는 열처리온도의 조절이 필요한 것으로 사료된다.

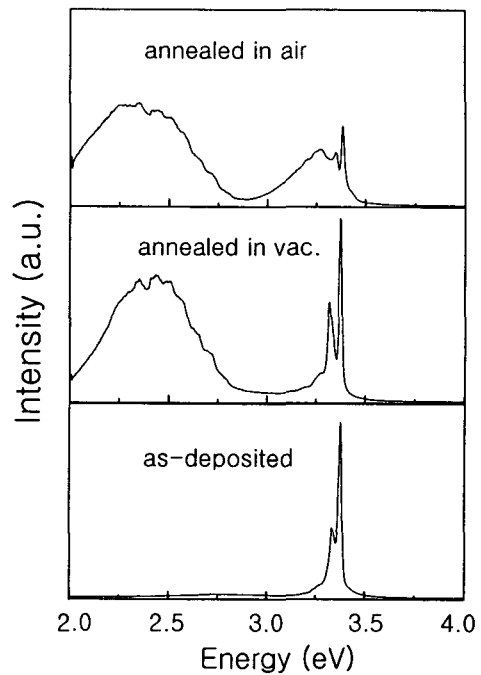


그림 3. 350 °C에서 증착한 ZnO/MgO막의 PL 특성

4. 결 론

초음파분무법을 MgO 기판 위에 ZnO막을 증착하였다. ZnO의 (002)방향의 피크만 관측되었다. 기판온도 300 °C에서 증착된 ZnO막이 가장 큰 피크를 나타내었다. 기판온도에 따라 막의 표면형상이 많이 달라짐을 볼 수 있었다. 기판온도가 증가함에 따라 결정덩어리의 크기가 증가하였다. 18 K에서 3.374 eV의 UV 및 이것의 phonon replica 피크가 주된 피크로 측정되었다. 열처리에 의해 UV 피크는 감소하고 가시영역의 피크가 측정되었다.

감사의 글

본 연구는 학술진흥재단의 지원에 의한 것입니다.
(R05-2004-000-10341-0)

참고 문헌

- [1] C. H. Kwon, H. K. Hong, D. H. Yun, K. , S. T. Kim, Y. H. Rho, and B. H. Lee, Sensors Actuators B 24/25, 610 (1995).
- [2] T. Y. Ma, and S. C. Lee, J. Mater. Sci. 11, 305 (2000).
- [3] K. H. Kim, K. C. Park, and T. Y. Ma, J. Appl. Phys. 81, 7764 (1997).
- [4] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai, and T. Yamamoto, Thin Solid Films 451/452, 212 (2004).