

## PLD를 이용한 hetero-epitaxial As-doped ZnO 박막 증착 조건의 최적화

이홍찬<sup>\*\*\*</sup>, 정연식<sup>\*</sup>, 최원국<sup>\*</sup>, 박훈<sup>\*</sup>, 심광보<sup>\*\*</sup>, 오영제<sup>\*</sup>  
한국과학기술연구원<sup>\*</sup>, 한양대학교<sup>\*\*</sup>

### Optimization of the deposition condition on hetero-epitaxial As-doped ZnO thin films by pulsed laser deposition

Hong-Chan Lee<sup>\*\*\*</sup>, Youn-Sik Jung<sup>\*</sup>, Won-Kook Choi<sup>\*</sup>, Hun Park<sup>\*</sup>, Kwang-Bo Shim<sup>\*\*</sup>, Young-jei Oh<sup>\*</sup>  
KIST<sup>\*</sup>, Hanyang Univ.<sup>\*\*</sup>

#### Abstract

In order to investigate the influence of the homo buffer layer on the microstructure of the ZnO thin film, undoped ZnO buffer layer were deposited on sapphire (0001) substrates by ultra high vacuum pulsed laser deposition (UHV-PLD) and molecular beam eiptaxy (MBE). After high temperature annealing at 600°C for 30min, undoped ZnO buffer layer was deposited with various oxygen pressure (35~350mtorr). On the grown layer of undoped ZnO, Arsenic-doped(1, 3wt%) ZnO layers were deposited by UHV-PLD. The optical property of the ZnO was analyzed by the photoluminescence (PL) measurement. From  $\Theta$ -2 $\Theta$  XRD analysis, all the films showed strong (0002) diffraction peak, and this indicates that the grains grew uniformly with the c-axis perpendicular to the substrate surface. Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) revealed that microstructures of the ZnO were varied with oxygen pressure, arsenic doping level, and the deposition method of undoped ZnO buffer layers. The films became denser and smoother in the cases of introducing MBE-buffer layer and lower oxygen pressure during As-doped ZnO deposition. Higher As-doping concentration enhanced the columnar-character of the films.

**Key Words** : ZnO buffer layer, Pulsed Laser Deposition, As-doped ZnO, Photoluminescence, SEM

#### 1. 서 론

II-VI ZnO 반도체는 상온에서 3.37eV의 큰 광학적 밴드갭을 가지는 근자외선 영역에서의 발광 특성을 가지고 있어서, 자외선 및 청색 영역의 광발광 다이오드/레이저 다이오드 및 수광소자등의 응용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 상온에서 ZnO 엑시톤 결합에너지는 60meV로 기존의 GaN(25meV), ZnSe(19meV)등에 비해서 상당히 크고, 진동자 강도(oscillator strength)가 광이득(optical gain) 정도가 GaN( $100\text{cm}^{-1}$ )에 비해 ZnO( $300\text{cm}^{-1}$ )로 3배 정도 강하며, 포화 속도, Vs(saturation velocity)가 GaN에 비하여 크기 때문에 엑시톤 이용 광소자의 경우 높은 진동자 강도(oscillator strength) 고효율, 고속의 광소자 성능을 기대할 수 있다.

일반적으로 ZnO성장에 사용되고 있는 방식으로는 펄스형 레이저 증착, 스퍼터링, 분자선 적층 성장, 유기금속화학 기상법, 기상운송법(Vapor Transport Methods)등으로 연구되고 있다. 특히, PLD는 타겟과 타겟에서 발생하는 고온의 기상 플라즈마가 동일한 조성을 갖기 때문에 복잡한 다성분계 박막 증착시 조성 조절이 용이하며, 플라즈마 입자들의 높은 활동도로 인해 다른 증착 시스템에 비해 상대적으로 저온에서 증착이 가능하다. 일반적으로 고온의 플라즈마는 타겟 표면 수직 방향에 원뿔 모양으로 형성된다. 박막을 증착

함에 있어 레이저가 펄스형태로 조사되면 타겟의 온도 증가를 막을 수 있고, 또한 높은 에너지원의 레이저를 만들 수 있다는 장점 때문에 산화물 반도체인 ZnO박막의 제조에 가장 적합한 방법이라고 할 수 있다. 또 MBE 성장방법은 단원자층 정도로 에피층의 두께를 제어할 수 있고, 균일한 도핑 특성을 얻을 수 있다. 또한 조성비와 불순물 농도의 제어가 용이하여 광소자 등의 적절한 에피텍셜 성장기술이라고 할 수 있다.

ZnO를 이용한 고효율의 광소자 재료 응용을 위하여 반드시 실현되어야 하는 근본적인 문제점으로 재현성 있는 고농도의 p-type ZnO 박막의 성장법 개발이다. N, P, As등의 V족 원소 dopant를 이용하여 산소자리를 치환하여 Zn과 결합하면 p-type ZnO의 성장을 기대할 수 있다. 우선 그 전에 p-type 성장은 전기적이나 광학적 특성은 측정할 수 있으나, 안정된 박막층이 형성되지 않으면 광소자 device 생산에는 큰 문제점을 겪을 수 밖에 없다.

종전의 연구결과는 광학적, 전기적 특성을 주로 undoped ZnO layer와 연관하여 보고하였으나, undoped ZnO layer의 미세구조와의 연관성은 보고된 바가 많지 않다. 본 연구는 PLD와 MBE를 이용하여 안정된 undoped ZnO buffer layer를 성장시키고, 그 위에 PLD를 이용하여 As를 dopant로 사용하여 ZnO를 증착하였다. 각기 다른 증착법의 undoped ZnO층이 As-doped ZnO의 박막 성장에 어떤 변수를 미치는

지, 증착시 산소분압과 As dopant의 함유량은 미세구조에 어떤 영향을 미치는가에 대한 연구를 실시하였다.

## 2. 실험

본 연구에서는 사용한 undoped ZnO layer의 증착법은 PA-MBE(plasma-assisted molecular beam epitaxy)와 UHV-PLD(ultra high vacuum pulsed laser deposition)를 사용하여 증착하였다. 우선 PA-MBE법은 Zn source로서 6N 순도의 원형 막대 타입의 금속 Zn 원소를 Knudsen cell에 장착하고 온도를 355℃로 유지시켜 기판에 공급하였으며 유도 결합방식의 RF plasma 형태의 활성화된 산소와 반응하여 undoped ZnO 박막이 형성된다. 15nm의 저온 버퍼층을 500℃에서 증착하고 800℃에서 30분간 열처리 하였다.[1] 그리고 나서 720℃에서 2시간 동안 undoped ZnO layer를 성장시켰다.

UHV-PLD법의 펄스 레이저는 KrF 가스를 사용하는 Lambda Physik 사의 COMPex 102 엑시머 레이저로서  $\lambda = 248\text{nm}$ 의 자외선 빔을 발생시키고, 펄스당 최대에너지는 365mJ이다. 레이저 빔은 광학거울과 포커싱 렌즈를 통하여 타겟 표면에 45°로 입사시켰다. 분위기 가스는 고순도(5N) 산소가스를 Purifier를 거쳐 MFC를 통하여 VCR 타입의 가스관을 통하여 주 챔버에 공급하였으며, 증착분위기에 맞는 진공을 조절하기 위하여 주 챔버와 펌프 사이의 진공도 조절 밸브를 장착하여 고진공 펌프의 무리를 덜 수 있게 설계하였다. 이 시스템은 터보분자펌프를 사용하여  $5 \times 10^{-8}$  torr까지 배기 하였다. 우선 undoped ZnO 증착은 5N 순도의 ZnO 타겟으로 온도는 600℃에서 40분간 증착하였고 산소분압은 35 ~ 350 mtorr로 조절하였다. undoped ZnO 증착 후 700℃에서 30분간 열처리 하였다.

MBE와 PLD를 이용해 준비된 undoped ZnO 시편을 다시 Load-lock 챔버를 통해 주 챔버로 장착후 그 위에 5N 순도 As 타겟(1, 3 wt%)을 증착하였다. 증착 조건은 600℃에서 80분간 성장시켰다. 산소분압은 35 ~ 350 mtorr로 조절하면서, 레이저 파워는 200mJ를 유지하면서 증착하였다.

우선 기본적인 광학적 특성을 알아보기 위하여 He-Cd laser( $\lambda = 325\text{ nm}$ , 25 mW, 1k3202R-D Kimmon Elec Co.)를 사용하여 PL을 측정하였고, 결정학적 특성은  $\text{CuK}\alpha$ ( $\lambda = 1.5418, 40\text{ kV}$ , 20 mA, DMax-300 Rigaku Co.) X-선을 사용하여  $\theta$ -2 $\theta$  XRD 분석을 통해 관찰하였다. 변화 조건 PA-MBE법과 UHV-PLD법을 이용한 undoped ZnO층이 UHV-PLD를 이용한 As-doped ZnO 성장에 어떤 미세구조적 영향을 미치는지, 각 산소분압에 따라서 어떻게 증착되는지 알아보기 위해서는 FE-SEM(s-4200 Hitachi Co.)를 사용하여 각 시편의 표면 및 단면을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

$\theta$ -2 $\theta$  XRD 측정결과 Fig. 1.에서 관찰할 수 있듯이 모든 조건에서 (002) 피크가 관찰되었으며 이로서 c-축 우선 배향성을 관찰할 수 있었다. 증착압력이 낮을수록 (002) 피크의

intensity가 상대적으로 낮게 측정됨을 알 수 있었다. PL 측정을 통한 증착된 ZnO박막의 광특성을 분석한 결과를 Fig. 2.에서 보여주고 있다. 증착압력에 따른 모든 조건에서 378nm의 밴드갭 근처의 광방출(Near Band Edge: NBE)이 측정되고 있다. 증착압력이 낮을수록 NBE 피크의 강도는 낮음을 관찰할 수 있었다. XRD 와 PL에서 알 수 있듯이 c-축 우선 배향성과 광특성은 증착시 산소분압이 높을수록 우수한 성질을 나타내었다.

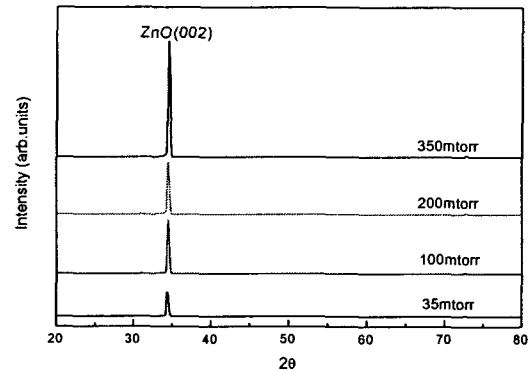


Fig. 1. XRD patterns of ZnO films deposited with various oxygen pressure.

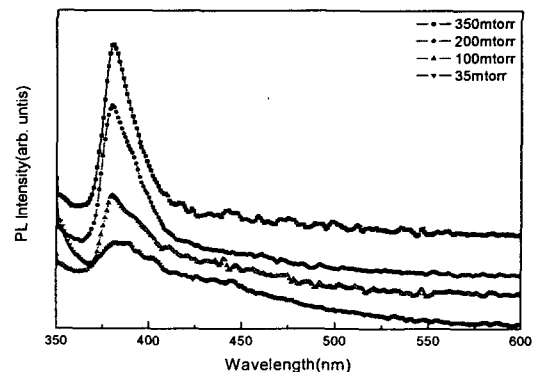


Fig. 2. PL spectra of As-doped ZnO film deposited with various oxygen pressure.

증착시 산소분압이 ZnO 결정학적 변화에 대해 알아보기 위해 미세구조 관찰을 위해 FE-SEM(field-emission scanning electron microscope)으로 분석해 보았다. Fig. 3. 4. 는 MBE를 이용해 증착한 undoped ZnO layer 위에 PLD를 이용하여 As-doped ZnO를 증착하였다. As dopant 함유량은 각각 1와 3wt%이고 산소분압은 35, 100, 200, 350 mtorr의 조건으로 성장시켰다. 우선 그림 3에서는 산소분압이 35 mtorr때에는 증착된 표면의 결정립은 일정한 패턴이 없이 넓은 분포로 관찰되고 단면에서는 양질의 박막이 형성됨을 알 수 있었다. 산소분압이 증가함에 따라, 결정립의 크기는 100-200 nm로 증가하고 각 결정립에 또 다른 30 nm이하의 미결정립이 성장됨을 알 수 있었다. 단면에서는

산소분압이 증가하면서 조밀한 박막층형성되기보다는 불규칙하게 성장됨을 알 수 있었고, 350 mtorr 조건에서는 결정립이 각각 주상구조 형태로 성장함을 관찰 할 수 있었다. 그림 4에서 보면 As량이 증가하면서 표면에서의 결정립은 30-50 nm 정도로 작게 관찰됨을 알 수 있으나, 단면에서는 주상구조 형태의 성장은 더 뚜렷해짐을 관찰할 수 있었다.

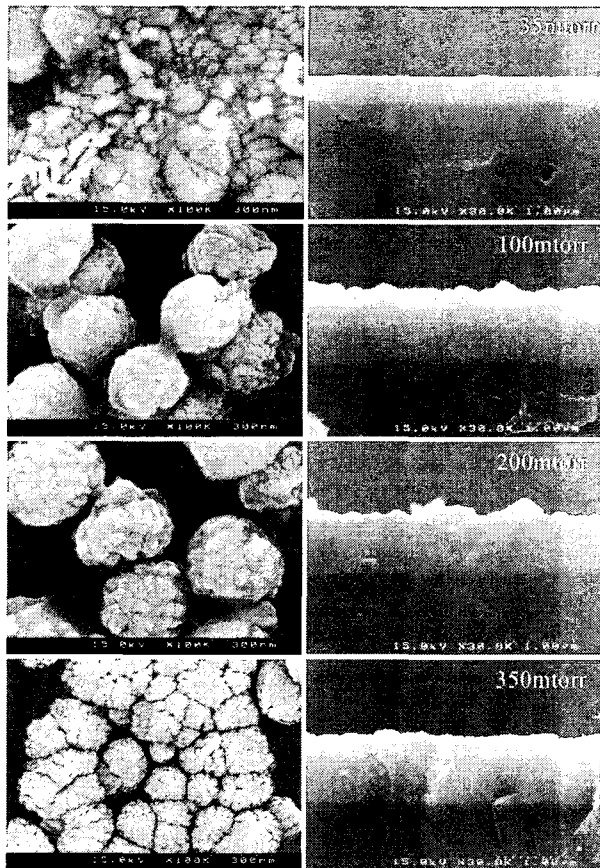


Fig. 3. SEM surface and cross-section image of As-doped(1wt%) ZnO by PLD on undoped ZnO buffer layer by MBE.

그림 3과 4를 비교해보면, 즉 산소분압이 낮을 때에는 결정립은 상대적으로 크고 단면은 박막으로 형성됨을 알 수 있고, PLD에서 증착할 때 As 량이 증가하면서 결정립은 작아지고, 주상구조 형태의 패턴이 증가함을 관찰할 수 있었다.

그림 5과 6는 PLD를 이용해 증착한 undoped ZnO layer위에 PLD를 이용하여 As-doped ZnO를 증착하였다. As dopant 함유량은 동일 조건인 1, 3 wt%이고 산소분압은 35, 200, 350 mtorr으로 실험하였다. 그림 5에서는 산소분압이 낮을 때는 뚜렷하지 않으면서 커다란 형태의 결정립이 관찰되었고 단면에서는 불규칙한 성장을 관찰할 수 있었다. 산소분압이 증가하면서 결정립의 크기 100-200nm로 증가하였고, 큰 결정립 속에 작은 결정립이 30nm 이하로 성장함을 관찰할 수 있었다. 그림 6에서는 As 함유량이 증가하면서 35-50 nm의 육각형태가 관찰되었고, 산소분압이 증가하면

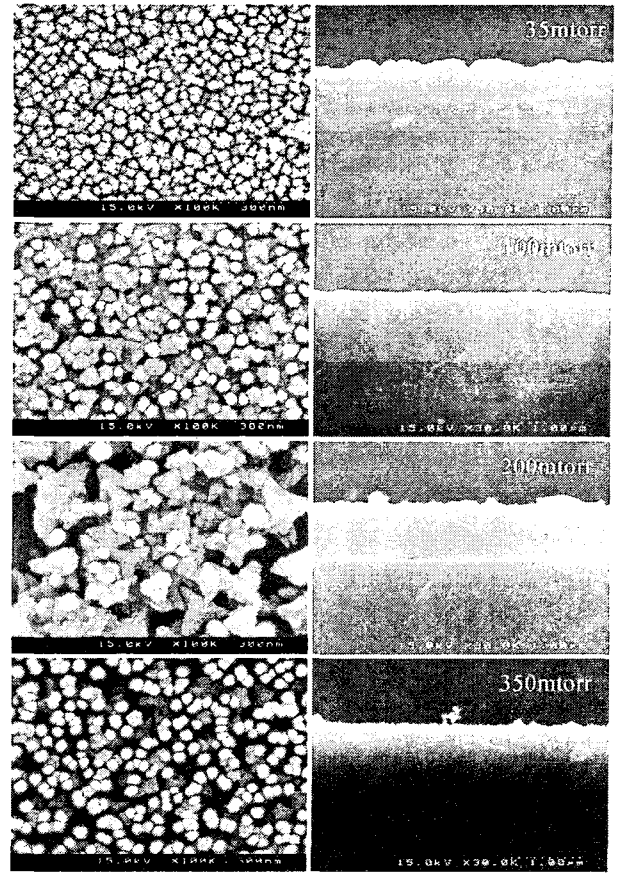


Fig. 4. SEM surface and cross-section image of As-doped(3wt%) ZnO by PLD on undoped ZnO buffer layer by MBE.

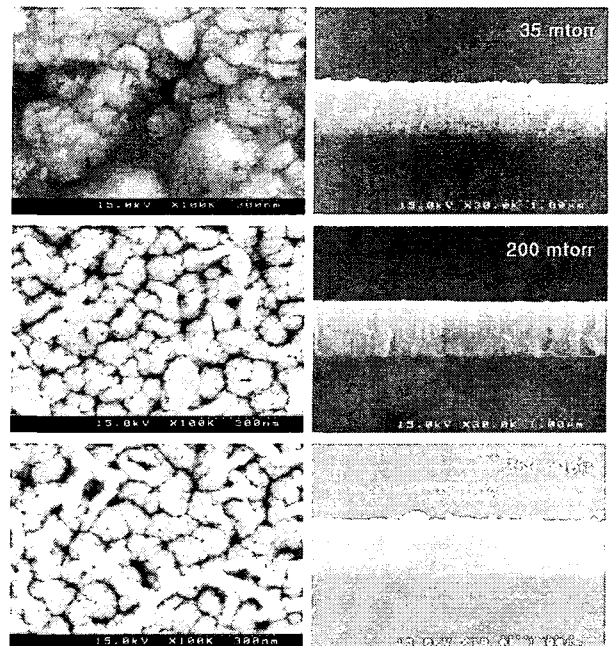


Fig. 5. SEM surface and cross-section image of As-doped(1wt%) ZnO on undoped ZnO buffer layer by PLD.

서 좀 더 뚜렷한 결정립은 관찰되나, 단면에서 보면 알 수 있듯이 주상구조 형태로 성장함을 알 수 있었다. 그림 5와 6에서도 그림 3, 4에서 관찰된 것과 같은 형태를 나타내었다. 즉 산소분압이 낮을 때는 표면의 결정립은 크면서 2차 성장이 없는 박막형태로 증착됨을 알 수 있었고, 산소분압이 높아짐에 따라 결정립이 커지면서 이차성장도 이루어짐을 알 수 있었다. As 함유량이 증가하면 결정립은 미세해지지만 증착되는 형태가 주상구조 형태로 이루어짐을 알 수 있었다.

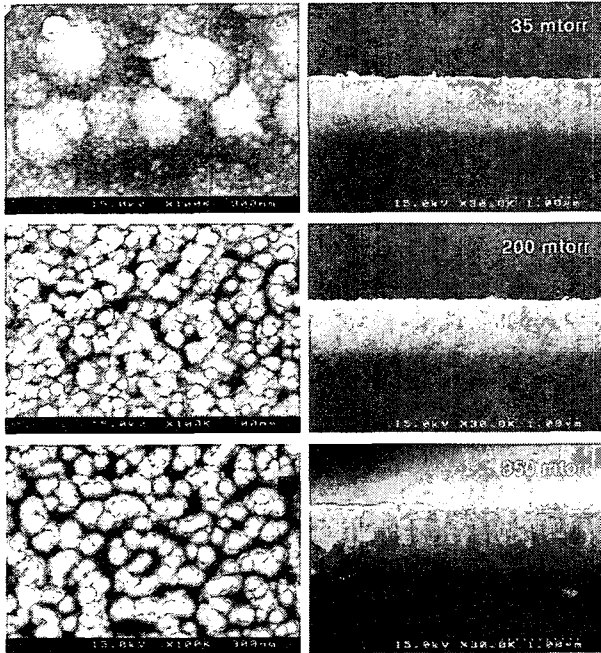


Fig. 6. SEM surface and cross-section image of As-doped(3wt%) ZnO on undoped ZnO buffer layer by PLD.

본 연구에서는 ZnO의 광특성, 전기적 특성만을 고려한 증착의 실험에서는 재현성있는 p-type의 ZnO를 제작하여도 미세구조와 박막에 조밀한 구조가 형성되지 않는다면 구동이 가능한 디바이스 제작에 어려움이 뒤따를 것으로 사려됨에 따라, 플랫폼 양질의 박막 증착을 위한 실험조건에 중점을 둔 결과 MBE를 이용해 undoped ZnO를 증착했을 때는 아주 플랫폼 박막형태의 ZnO 층위에 As doped ZnO가 박막형태로 이루어짐을 관찰할 수 있었다. 산소분압이 35 mtorr에서 광학적 특성은 상대적으로 떨어졌으나 미세구조상 가장 좋은 특성을 보였으며, As 함유량이 1 wt%일때 가장 좋은 박막형태를 관찰할 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 (0001)면 사파이어 기판위에 UHV-PLD (Ultra High Vacuum Pulsed Laser Deposition)와 MBE(Molecular Beam Epitaxy)로 Undoped ZnO를 증착하였다. PLD와 MBE Undoped ZnO 증착의 최적 조건인 600℃와 720℃에서 산소분압을 변화(35 ~ 350 mTorr)해가

면서 증착 후 열처리를 통하여 표면을 안정화시켰다. 그 후 V족 원소인 As(1, 3 wt%)를 dopant로 이용하여 UHV-PLD에서 증착하였다. PLD와 MBE Undoped ZnO의 층과 산소분압이 표면형상 및 결정성에 미치는 영향을 FE-SEM을 사용해 미세구조를 관찰하였다. 측정 결과 MBE와 PLD Undoped ZnO층에서 산소분압에 따라 성장된 미세구조는 산소분압이 낮을수록 안정된 박막층을 형성하였고, PLD에서 증착한 undoped ZnO보다는 MBE에서 증착한 undoped ZnO층이 박막 형태로 증착됨을 알 수 있었다. As 함유량은 함유량이 증가하면서 박막형태로 성장되기보다는 주상구조 형태로 성장됨을 알 수 있었다.

증착의 실험에서는 산소분압을 200~350 mtorr에서 많이 행해지고 있었으나, ZnO의 플랫폼 양질의 박막을 얻기 위해서는 산소분압을 낮추어서 오랜 시간 증착하는 방법이 요구된다. 또한 p-type doping을 위한 As 함유량도 결정립의 크기를 고려할 때 낮은 함유량으로 박막 제작이 우선시 되어야 할 것으로 사려된다.

#### 참고 문헌

- [1] Y.S. Jung, Oleg Kononenko, J. S. Kim, W. K. Choi "Two-dimensional growth of ZnO epitaxial films on c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) substrates with optimized growth temperature and low-temperature buffer layer by plasma-assisted molecular beam epitaxy" J. Crystal. Growth 274 (2005) 418.
- [2] B.J. Jin, S.H. Bae, S.Y. Lee, S. Im "Effects of native defects on optical and electrical properties of ZnO prepared by pulsed laser deposition" Mater. Sci. Eng 301-305. 2000.
- [3] David C Look "Electrical and optical properties of p-type ZnO" Semicond. Sci. Technol. 20. s55-s61. 2005
- [4] Y.R. Ryu, T.S. Lee "Properties of arsenic-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition" Appl. Phys. Lett. Vol.83. No.1. 7. July. 2003.
- [5] D. C. Look, B. Claflin "P-type doping and devices based on ZnO" Phys. stat. sol. (b)241, No.3. 624-630. 2004