

PLD 기술로 제작된 ZnO 박막의 특성

노임준¹, 신백균¹, 이능현², 김용혁³, 지승한², 이상희⁴, 한상옥⁵
¹인하대학교 전자전기공학부, ²경원대학교 전자공학과, ³경원전문대학, ⁴한중대학교, ⁵충남대학교 전기공학과

Characterization of ZnO Thin Films prepared by Pulsed Laser Deposition Technique

¹Im-Jun No, ¹Paik-Kyun Shin, ²Neung-Heon Lee, ³Yong-Hyuk Kim, ²Seung-Han Ji, ⁴Sang-Hee Lee, ⁵Sang-Ok Han
 INHA Univ., Kyungwon Univ., Kyungwon College, Hanjoong Univ., Chungnam National Univ.

Abstract - Transparent ZnO thin films were deposited on quartz substrates by a KrF pulsed laser deposition (PLD) technique with different process conditions such as substrate temperature (T_s) and oxygen ambient pressure (pO_2). Surface morphology, crystal structure, and electrical properties of the ZnO films were investigated in order to characterize their thin film properties. The pulsed laser deposited ZnO films showed highly c-oriented crystalline structures depending on the process conditions: the highest FWHM (Full Width Half Maximum) value of (002) peak was observed for the ZnO film prepared at $T_s=550^\circ\text{C}$, $pO_2=5\text{mTorr}$ and laser fluence of $2\text{J}/\text{cm}^2$.

1. 서 론

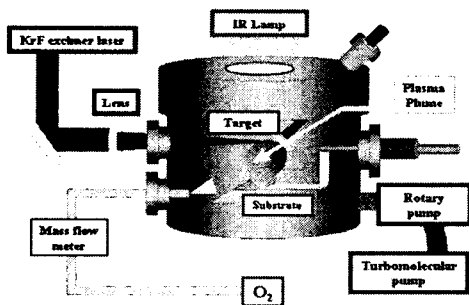
투명 전도성 산화막(TCO; Transparent Conducting Oxide)의 일종인 ZnO는 가시광 투명도가 80% 이상이고 우수한 c-축 배향성을 보이며, 3.35eV의 넓은 직접천이형 밴드갭을 보이는 물질로 보고되고 있다¹⁾. 이러한 ZnO 박막은 압전소자, 배터리, 센서용 감지막은 물론 최근 광전소자, 솔라셀 등으로 다양하게 응용되고 있으며 단가면에서도 기존의 대표적 TCO 인 ITO 대체물질로도 주목받고 있다.

ZnO 박막의 제작은 마그네트론 스퍼터링²⁾, MBE³⁾, 펄스 레이저 증착법⁴⁾ 및 졸-겔 법⁵⁾ 등으로 가능하다. 이중 펄스 레이저 증착법은 완성된 박막의 조성이 타겟의 조성에 거의 근접하는 장점이 있으며 결정성 및 표면특성 등이 우수한 장점이 있다. 본 연구에서는 KrF 레이저를 소스로 하는 펄스 레이저 증착법으로 순도 99.9%의 ZnO 타겟을 사용하여 quartz glass 기판 위에 ZnO 박막을 제작하였으며, 펄스 레이저 증착 공정 중 기판의 온도를 100°C, 300°C, 550°C 및 700°C로 각각 변화시켰고, 챔버 내 주입 산소 분압이 각각 5mTorr, 10mTorr, 50mTorr, 100mTorr 및 200mTorr가 되게 하였다. Quartz glass 기판 위에 다양한 조건에서 증착된 ZnO 박막의 결정구조는 XRD 법으로, 표면 특성은 AFM 법으로, 광학적 밴드갭의 크기는 photoluminescence 법으로 평가하였고, four-point probe 법으로 전기전도도를 조사하였다.

2. 본 론

2.1 ZnO 박막의 제작

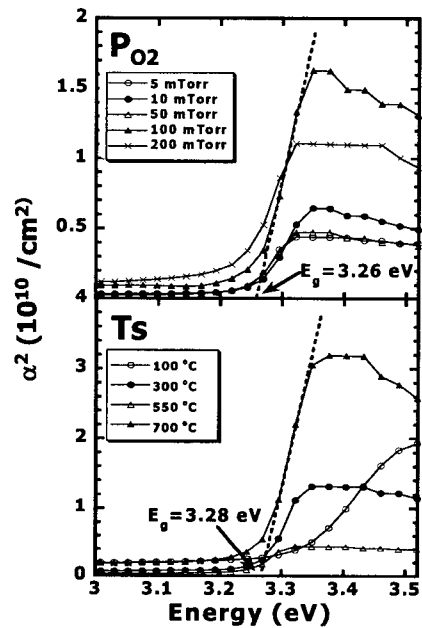
Quartz glass 기판을 에탄올 및 아세톤 용액 내에서 각각 5분간 초음파 세척한 후 질소 건을 사용하여 건조시켰다. 기판은 순도 99.9%의 ZnO 타겟과 4cm 거리를 두고 1×10^{-5} Torr의 진공 챔버 내에 설치하였으며, KrF 펄스 레이저 빔($\lambda=248\text{nm}$, pulse duration 25ns, 주파수 10Hz)을 9000번 (15분, 박막의 두께는 약 750nm) ZnO 타겟에 조사하여 증착하였다. ZnO 박막의 증착시 기판을 IR 램프로 조사하여 100°C, 300°C, 550°C 및 700°C의 온도로 가열시켰다. 또한 기판 위에 증착되는 ZnO 박막의 화학양론적 조성의 변화를 위해 순도 99.9%의 산소가스를 주입하여 챔버 내 압력을 각각 5mTorr, 10mTorr, 50mTorr, 100mTorr 및 200mTorr로 변화시켰다. 그림 1은 본 연구에서 ZnO 박막의 제작에 사용된 펄스 레이저 증착장치의 개략도이다.



〈그림 1〉 KrF 펄스 레이저 증착장치의 개략도

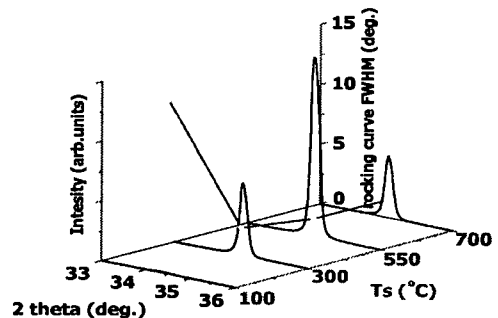
2.2 ZnO 박막의 특성 평가

펄스 레이저 증착법으로 quartz glass 기판 위에 제작된 ZnO 박막의 광학적 밴드갭의 크기는 photoluminescence 법으로 측정된 결과로부터 계산된 값으로 조사하였으며 그림 2에 나와 있다. 본 연구에서 제작된 ZnO 박막의 광학적 밴드갭(E_g)의 크기는 기판 온도 및 산소 분압의 변화에 따라 약간의 차이는 있으나 전체적으로 3.25~3.33eV의 범위에 있음을 볼 수 있으며, 참고 문헌 등에서 보고된 바 있는 값인 3.35eV에 유사하며, 이는 펄스 레이저 증착법으로 제작된 ZnO 박막이 광전자 소자에 사용될 수 있음을 의미한다.

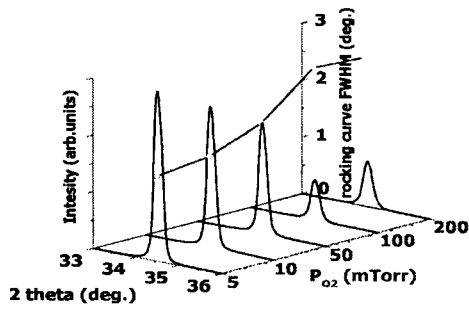


〈그림 2〉 ZnO 박막의 광학적 밴드갭

그림 3은 기판 온도 및 산소 분압을 변화시키면서 펄스 레이저 증착법으로 quartz glass 기판 위에 증착된 ZnO 박막의 결정특성을 XRD 법으로 조사한 결과를 보여준다. XRD 피크에서 관찰되는 ZnO 박막이 $2\theta=34.5^\circ$ 에서 가장 우세하게 나타나는 (002) 방향 피크의 FWHM(Full Width Half Maximum, 최대반전폭) 값으로 결정성이 평가되었으며, 그 값이 작을수록 결정입자의 크기가 크고 결정성이 더 우수함을 나타낸다. 펄스 레이저 증착법으로 제작된 ZnO 박막의 결정성은 산소압력이 작고 기판 온도가 높을 때 더 우수함을 볼 수 있다.



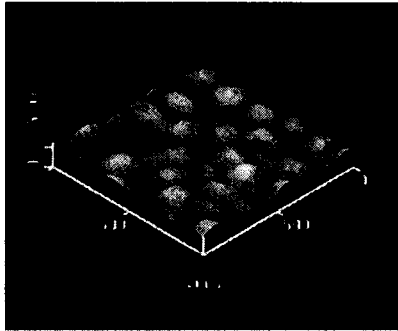
(a) 기판 온도 변화에 따른 결정성의 변화



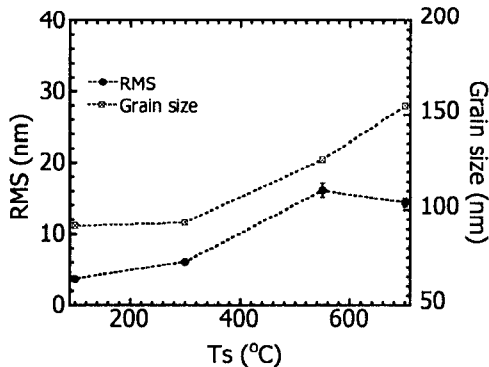
(b) 산소 분압의 변화에 따른 결정성의 변화

<그림 3> 산소분압 및 기판 온도에 따른 ZnO 박막 결정성 변화

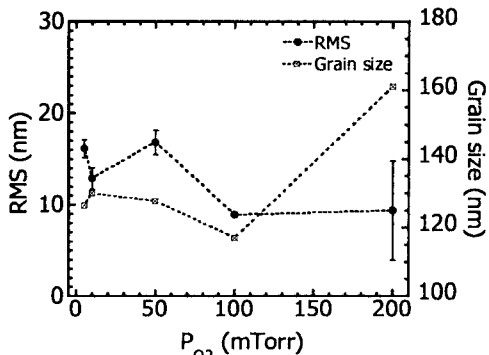
펄스 레이저 증착법으로 제작된 ZnO 박막의 c-축 배향성은 기판온도 550°C 및 산소분압 5mTorr에서 가장 우수함을 볼 수 있으며, 그림 4는 그 조건에서 제작된 ZnO 박막의 표면특성을 AFM으로 분석한 결과이다. 그림 5와 그림 6은 각각 AFM 분석으로부터 나온 ZnO 박막의 표면거칠기 (RMS) 및 결정립 크기의 기판 온도 및 산소분압 의존성이다.



<그림 4> Ts=550°C, pO2=5mTorr에서 제작된 ZnO 박막의 표면



<그림 5> ZnO 박막의 표면특성의 PLD 증착 중 기판온도 의존성



<그림 6> ZnO 박막의 표면특성의 PLD 증착 중 산소분압 의존성

펄스 레이저 증착법으로 제작된 ZnO 박막의 표면 거칠기(RMS)는 기판 온도의 변화에 따라 3.68~16.13 nm로, 산소분압 변화에 따라 8.94~16.81 nm로 각각 변화함을 볼 수 있다. 또한 결정립 크기는 기판온도 변화에 따라 92~155 nm로, 산소분압 변화에 따라 117~161 nm의 크기로 변화함을 볼 수 있다. 기판 온도가 높아질수록 표면이 더 거칠어지고 결정립의 크기가 커지는 경향을 볼 수 있으며, 산소분압을 변화시킬 경우에는 결정립의 크기가 산소분압이 커짐에 따라 커지는 경향을 보이지만, 표면 거칠기는 뚜렷한 산소분압 의존성을 보이지 않는다.

Four-point probe 법으로 ZnO 박막의 면저항을 측정된 결과 기판 온도를 550°C로 하고 산소분압을 변화시킬 경우 15.54~35.23 Ω·cm 사이의 변화를 보였으며 면저항 값이 비교적 높았다. 또한, 산소분압이 높을수록 면저항 값이 커지는 경향을 보였으며, 이는 높은 산소분압일 때 박막에 더 많은 산소원자가 함유되었음을 의미한다. 펄스 레이저 증착법으로 제작된 ZnO 박막의 면저항 값은 산소분압을 5mTorr로 고정하였을 때, 기판온도 변화에 매우 민감하게 변화하였고 0.02~35.23 Ω·cm 사이의 변화를 보였으며, 기판 온도가 낮을수록 면저항 값이 작아서 전기전도도가 높음을 보였다. 따라서, 펄스 레이저 증착법으로 ZnO 박막을 제작할 경우 전기전도도를 높이기 위해서는 기판 온도를 가능한 한 낮추어야 함을 알 수 있었다.

3. 결 론

KrF 레이저 소스를 사용하여 ZnO 박막을 기판의 온도를 100°C, 300°C, 550°C 및 700°C로, 챔버 내 주입 산소 분압을 5mTorr, 10mTorr, 50mTorr, 100mTorr 및 200mTorr로 각각 변화시키면서 quartz glass 기판 위에 증착하였으며, 그 결정성, 표면특성, 광학적 밴드갭 및 면저항 값을 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) XRD 분석의 결과 2θ=34.5°에서 가장 우세한 피크가 발견되는 전형적인 (002) 방향 c-축 배향성이 관측되었으며, 기판 온도가 높을수록, 산소분압이 낮을 수록 결정성이 우수하였다. 본 연구에서 제작한 시편의 경우, 가장 우수한 결정성은 기판온도 550°C 및 산소분압 5mTorr 시편에서 관측되었다.

(2) photoluminescence 법으로 광학적 밴드갭(Eg)을 조사한 결과 펄스 레이저 증착법으로 제작된 ZnO 박막들은 3.25~3.33eV의 범위의 광학적 밴드갭 값을 보였으며, 증착조건에 관계없이 전형적인 ZnO 박막의 특성인 3.35eV에 근접함을 알 수 있었다.

(3) AFM 법으로 표면특성을 분석한 결과 기판온도변화 및 산소분압 변화에 따라 표면거칠기(RMS)와 결정립의 크기가 뚜렷하게 변화함을 관측할 수 있었으며, 기판온도가 낮을수록 표면이 매끄럽고 결정립의 크기가 작음을 관측할 수 있었다.

(4) 면저항으로 평가된 ZnO 박막의 전기전도도는 기판 온도가 낮을수록, 산소분압이 낮을수록 우수하였다.

따라서, 본 연구에서 펄스 레이저 증착법을 제작된 ZnO 박막은 우수한 결정성과 광학적 밴드갭 특성을 보임을 알 수 있었으며, 증착 중 산소분압과 기판온도를 변화시킴으로써 표면특성 및 전기전도도 등을 조절할 수 있음을 확인했다.

이 논문은 산업자원부에서 시행하는 대학전력연구센터 육성·지원사업에 의해 작성되었습니다.

[참 고 문 헌]

- [1] S. Zafar et al., "Characterization and Analysis of ZnO:Al deposited by Reactive Magnetron Sputtering", J. Vac. Sci. Technol., Vol.A13, No.4, 2177-2182, 1995
- [2] Dengyuan Song et al., "Structure and Characteristics of ZnO:Al-nSi Heterojunctions prepared by Magnetron Sputtering", Thin Solid Films, Vol.422, 180-185, 2002
- [3] D.M. Bagnall et al., "Optically-pumped Lasing using ZnO at Room Temperature", Appl. Phys. Lett., Vol.70, No.17, 2230-2232, 1997
- [4] S.-M. Park et al., "Structure and Properties of Al- and Ga-doped transparent conductive ZnO Films deposited by Pulsed Laser Deposition", Applied Surface Science, in Press.
- [5] L. Znaidi et al., "Tailoring of Room Temperature Excitonic Luminescence in Sol-Gel Zinc-Oxide Silica Nanocomposite Films", Thin Solid Films, Vol.441, 228-237, 2003