

PLD를 이용한 ZnO 박막의 구조에 산소 분압 및 후열처리 온도가 미치는 영향

조대형, 김지홍, 구상모,* 문병무
 고려대학교 전자전기공학과, *광운대학교 전자재료공학과

Effects of Oxygen Partial Pressure and Post-Annealing Temperature on Structure of ZnO Thin Film Prepared by Pulsed Laser Deposition

Dae-Hyung Cho, Ji-Hong Kim, Sang-Mo Koo,* Byung-Moo Moon
 Department of Electrical Engineering, Korea University
 *Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University

Abstract - ZnO thin films were deposited on Al₂O₃ (alumina) substrates by pulsed laser deposition (PLD) using Nd:YAG laser with a wavelength of 355nm, at room temperature and oxygen partial pressure of 1, 10, 30, 50, 100, and 200mTorr. Furthermore, deposited ZnO thin films were post-annealed at 400, 550, 600°C. The effects of oxygen partial pressure and post-annealing temperature on structural properties of the deposited films have been investigated by means of X-ray diffraction (XRD), and atomic force microscope (AFM), respectively. It has been found that ZnO thin films exhibit c-axis orientation, exhibiting an increased full width at half maximum (FWHM) value of (002) diffraction peak at 30m Torr oxygen partial pressure and higher post-annealing temperature (700°C).

1. 서 론

ZnO는 육방정계 울자이트(Wurtzite) 결정구조(a= 3.2459Å, c= 5.2069Å)를 가지는 II-IV족 n형 반도체 물질이며[1] 넓은 에너지 갭(3.36eV)과 상온에서의 상대적으로 높은 여기자 결합 에너지를 갖는다[2]. 또한, ZnO는 광전 자적, 물리적 특성이 우수하여 태양전지, 광검출기, 발광 다이오드, 레이저 다이오드, 가스 센서 등 여러 분야에서 응용이 기대되며 현재 연구자들의 많은 관심을 받고 있다[3]. 이와 같이 우수한 물성을 갖는 본 물질이 응용되기 위해서는 양호한 전기적, 광학적 특성을 갖는 고품질 ZnO 박막이 요구되며 이에 앞서 박막의 표면 상태의 이해와 양질의 박막 구조 구현이 필요하다. ZnO는 Al₂O₃, glass, silicon, GaAs 등의 기판 위에 증착하는 경우가 일반적이다. Al₂O₃의 경우 보통 단결정 sapphire 기판이 쓰이지만 본 실험에서는 non-single crystalline Al₂O₃ (alumina) 위에서의 ZnO의 c-축 배향성을 관찰하였다. ZnO 박막의 증착방법에는 RF magnetron sputtering, pulsed laser deposition (PLD), molecular-beam epitaxy (MBE), metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) 등이 쓰인다. 대부분의 경우 산소 분위기가 사용되므로 박막 표면에 대한 산화 문제가 중요하다[4]. 그리하여 본 논문에서는 산소 분압에 따른 ZnO 박막의 결정성을 관찰하였으며 증착 이후에 행해지는 후열처리를 통해 추가적인 결정성 향상을 기대하였다. 증착은 Nd:YAG 레이저를 사용해 PLD 방식으로 행하였다. PLD는 physical vapor deposition (PVD) 방식 중 하나이며 박막이 될 물질의 조성을 그대로 유지시키며 기판에 증착시킨다는 장점이 있다. 또한, 레이저 조사 반복율을 조절하여 원자층 단위로 박막 두께를 제어할 수 있다는 것, 증착물의 입자가 높은 운동 에너지를 가져 표면 이동도를 향상시킨다는 장점 등을 들 수 있다[5]. 실험을 통해 non-single crystal인 alumina에서도 높은 c-축 배향성을 가지고 ZnO 박막이 형성됨을 관찰하였다.

2. 본 론

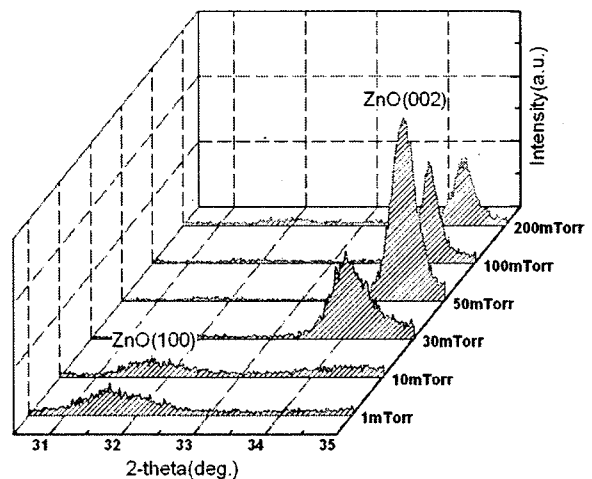
2.1 실험 방법

펄스 레이저 증착법을 사용하여 ZnO 박막을 1cm × 1cm 크기의 Al₂O₃ (alumina) 기판에 증착하였으며 순도 99.999%, 지름 2inch, 두께 5mm의 원형 ZnO 세라믹 타겟을 사용하였다. 기판은 아세톤에 10분간 초음파세척기로 세척한 후 사용하였으며, 타겟과의 거리가 5.5cm인 평행한 지점에 위치하였다. Nd:YAG 펄스 레이저는 355nm의 파장을 갖으며 반복율 11Hz, 에너지 1.83J/cm²로 타겟에 조사되었다. 포커싱 렌즈는 챔버 내 플라즈마를 가장 크게 생성하는 지점에 위치하였다. 챔버는 터보펌프를 사용하여 초기 진공을 2.5×10⁻³Torr 이하로 만들었으며 증착 시 산소 분압은 1, 10, 30, 50, 100, 200mTorr로 유지하였다. 증착은 상온에서 30분간 진행하였다. 증착한 ZnO 박막을 400, 550, 700°C에서 1시간 동안 질소 분위기 하에 후열처리 하였다. 박막의 산소 분압과 후열처리 온도에 따른 구조적 특성을 XRD, AFM을 사용하여 관찰하였다.

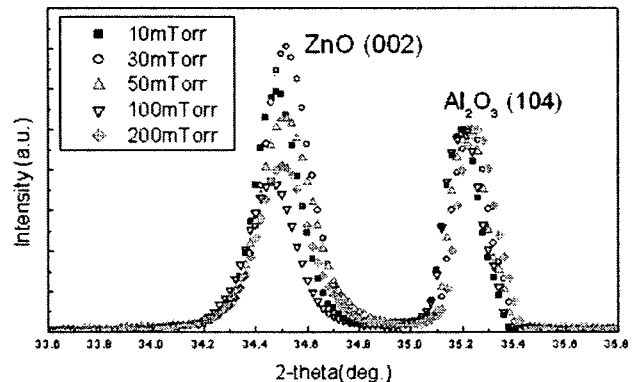
2.2 실험 결과 및 토론

2.2.1 산소 분압에 따른 구조적 특성

1, 10, 30, 50, 100, 200 mTorr에서 증착된 ZnO 박막을 1.54nm의 파장을 갖는(Cu) XRD를 통해 분석하였다. 그림 1은 열처리 전 (as-grown) 상태의



〈그림 1〉 As-grown 상태에서 산소 분압에 따른 ZnO 박막의 XRD 패턴 측정 결과.
 〈Fig. 1〉 XRD pattern of ZnO thin films deposited in various oxygen partial pressure; as-grown state.



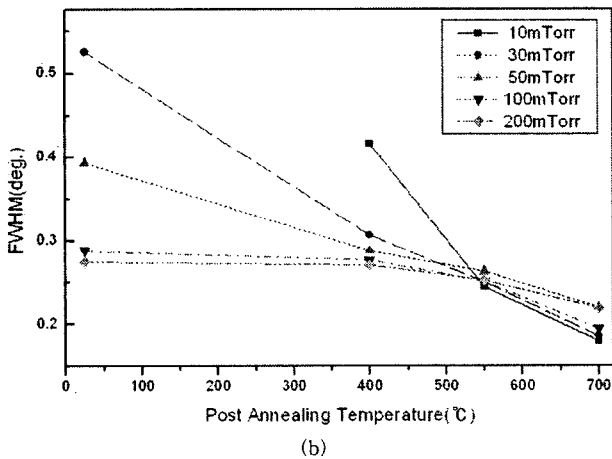
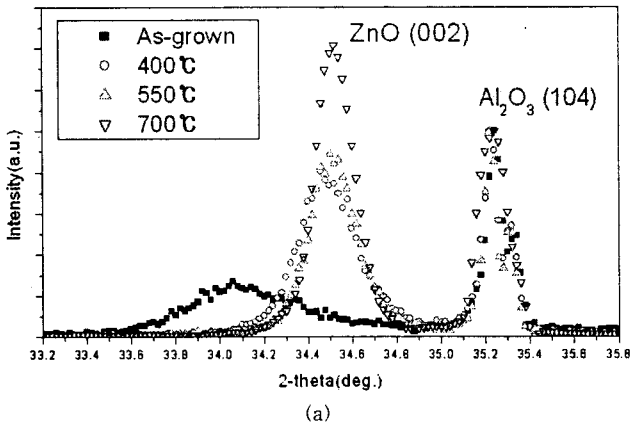
〈그림 2〉 700°C의 후열처리 온도에서 산소 분압에 따른 ZnO 박막의 XRD 패턴 측정 결과.
 〈Fig. 1〉 XRD pattern of ZnO thin films deposited in various oxygen partial pressure; post annealed at 700°C.

XRD 패턴이다. 산소 분압이 증가함에 따라 산소 결핍을 나타내는 ZnO (100), ZnO (101) 피크는 감소하며 30mTorr 부터는 나타나지 않았다. 반면 ZnO (002) 피크치는 산소 분압이 증가함에 따라 증가하여 최대값을 갖고 다시 감소하게 되는 경향성을 보여 가장 큰 결정성을 갖는 최적의 산소 분압을 확인할 수 있었다. 산소 분압이 증가할수록 산소 공핍이 감소하여 결정성이 증가하나 일정 분압 이상이 되면 높은 산소량으로 인한 기판 부근

플라즈마의 밀도와 크기 감소에 기인하여 결정성의 감소를 초래한다.[6] 이로써 적당한 산소 분압이 주어질 경우 ZnO 박막은 최대의 c-축 배향성을 가짐을 확인하였다. 그림 2에 후열처리 온도 700°C에서의 산소 분압에 따른 XRD 패턴을 나타내었다. 실험 결과, 후열처리 온도가 400, 550, 700°C일 때 모두 30mTorr의 산소 분압에서 가장 큰 결정성을 가짐을 알 수 있다. 그림 1과 그림 2 비교해 보면 ZnO (002) 피크가 최대값을 가지는 산소 분압은 as-grown에서는 50mTorr이었고, 열처리 후에는 30mTorr이었다. 산소 분압이 낮을수록 열처리 효과가 커짐을 알 수 있다.

2.2.2 후열처리 온도에 따른 구조적 특성

증착을 마친 ZnO 박막을 질소 분위기 내에서 400, 550, 700°C로 1시간 동안 후열처리를 진행하여 XRD를 통해 분석하였다. 그림 3(a)는 증착 시 산소 분압 30mTorr에서의 후열처리 온도에 따른 XRD 패턴을 나타내고,

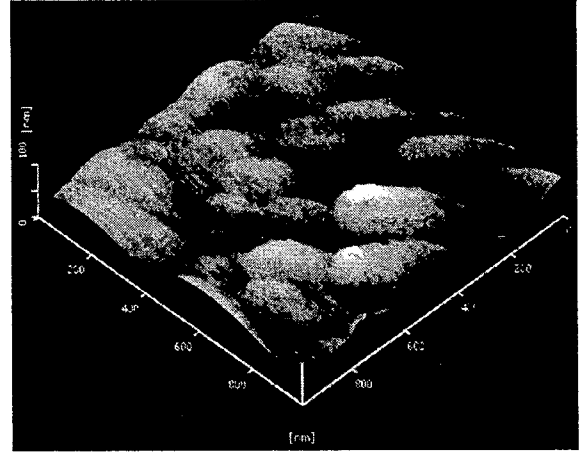


<그림 3> (a) 30mTorr의 산소 분압에서 후열처리 온도에 따른 ZnO 박막의 XRD 패턴 측정 결과, (b) 각 산소 분압에서의 후열처리 온도에 따른 ZnO (002)의 FWHM값.
<Fig. 3> (a) XRD pattern of ZnO thin films post-annealed in various temperature; in 30mTorr oxygen partial pressure, (b) FWHM of ZnO (002) peak for films post-annealed; at various oxygen partial pressures.

그림 3(b)는 산소 분압별 후열처리 온도에 따른 FWHM 값을 나타낸다. 다양한 산소 분압에서 증착된 ZnO 박막 모두 열처리 온도가 증가할수록 intensity는 증가하였고 FWHM값은 감소하였음을 알 수 있다. XRD 패턴에서 보듯이 as-grown 상태와 열처리 후의 ZnO 박막 모두 c-축 (002) 배향성을 가지고 있었고 열처리를 통해 박막의 결정성이 향상되었다. 또한, ZnO (002) 피크의 위치는 열처리 전의 경우 34.06°이지만 열처리를 거친 후엔 약 34.5°으로 이동하였다. 파우더 형태의 ZnO가 34.45°의 위치를 갖는 것을 감안하면 후열처리를 거친 후의 ZnO 박막이 이에 더 가까워짐을 알 수 있다. 이는 열처리를 거친 후 In-plane 스트레스가 줄어들었음을 의미한다.[7] 또한 ZnO (002)의 grain size를 아래의 Debye Scherrer 식을 사용하여 구할 수 있다. λ 는 X-ray의 파장, β 는 FWHM값, θ 는 Bragg angle이다. 즉, FWHM값과 grain size는 반비례 관계를 가진다. 산소 분압 30mTorr에서 후열처리 온도 400°C와 700°C의 ZnO 박막의 grain size는 각각 4.74nm, 7.80nm로 후열처리 온도의 증가에 따라 grain size도 증가함을 알 수 있다.

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

그림 5는 우수한 결정성을 가진 산소분압 100mTorr, 후열처리 온도 700°C 조건에서의 ZnO 박막의 AFM 사진이다.



<그림 5> 산소 분압 100mTorr, 후열처리 온도 700°C 조건의 ZnO 박막의 AFM 사진 (1 μ m \times 1 μ m).
<Fig. 5> AFM image of ZnO film at 100mTorr oxygen partial pressure and 700°C post-annealing temperature.

3. 결 론

PLD 방법으로 상온에서 단결정이 아닌 Al₂O₃ (alumina) 기판 위에 ZnO 박막을 산소 분압 1~200 mTorr에서 증착하였고, 각 박막을 400~700°C에서 후열처리 하였다. ZnO 박막은 30mTorr이상에서 강한 c-축 배향성을 보였다. 산소분압 30mTorr 및 후열처리 온도 700°C 조건에서 가장 우수한 결정성을 보였고 grain size 또한 가장 컸다. 이로써 본 논문에서는 최적의 산소 분압을 통해 양질의 박막을 얻었고 이를 높은 온도에서 후열처리 할수록 결정성이 향상됨을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2007년 고려대학교 특별연구비에 의하여 수행되었음

[참 고 문 헌]

- [1] D.C. Reynolds et al, "Optically pumped ultraviolet lasing from ZnO", Solid State Communications, 99, 873-875, 1996
- [2] Y. Gu et al, "Quantum confinement in ZnO nanorods", Appl. Phys. Lett., 85, 3833, 2004
- [3] Jingchang Sun et al, "Influence of annealing atmosphere on ZnO thin films grown by MOCVD", Applied Surface Science, 253, 2066-2070, 2006
- [4] K. Iwata et al, "ZnO growth on Si by radical source MBE", Journal of Crystal Growth, 214-215, 50-54, 2000
- [5] Jie Zhao et al, "Epitaxial growth of ZnO thin films on Si substrates by PLD technique", Journal of Crystal Growth, 280, 455-461, 2005
- [6] Jae-Hong Kim et al, "Effects of Post-Annealing Treatment of ZnO Thin Films by Pulsed Laser", Trans. KIEE. Vol. 52C, No. 6, 2003
- [7] X J Liu et al, "Influence of annealing on microstructure and magnetic properties of co-sputtered Co-doped ZnO thin films", J. Phys. D: Appl. Phys., 40, 1608-1613, 2007