

PLD를 이용한 ZnO 박막의 구조적 특성과 표면의 형태에 관한 연구

論文
52C-6-1

The Structural Characteristic and Surface Morphology of ZnO Thin Films by Pulsed Laser Deposition

金載弘* · 李京哲** · 李天***
(Jae-Hong Kim · Kyoung-Cheol Lee · Cheon Lee)

Abstract - ZnO thin films on (100) p-type silicon substrates have been deposited by pulsed laser deposition(PLD) technique using an Nd:YAG laser with a wavelength of 266nm. The influence of the deposition parameters, such as oxygen pressure, substrate temperature and laser energy density variation on the properties of the grown film, was studied. The experiments were performed for oxygen gas flow rate of 100~700 sccm and substrate temperatures in the range of 200~500 °C. We investigated the structural and morphological properties of ZnO thin films using X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM) and atomic force microscopy(AFM)

Key Words : ZnO, Pulsed Laser Deposition(PLD), Nd:YAG laser, (100) p-type silicon

1. 서론

ZnO는 II-VI족 n형 반도체로 GaN와 같은 육방정계 울자이트(Wurtzite) 결정구조($a = 3.2495 \text{ \AA}$, $c = 5.2069 \text{ \AA}$)이며 실온에서 에너지 갭이 대략 3.37 eV이다[1-2]. 그리고 ZnO는 광대역의 여기자 결합에너지 60 meV를 가지고, 2248 K의 높은 녹는점을 지닌다[3-4]. ZnO 박막은 압전 트랜스듀서, 광도파로, 가스검출 센서, 발광 다이오드, 레이저 다이오드 등 방대한 응용범위를 가지고 있으며 여러 분야에서 그 응용 가능성이 기대되는 소재이다[5]. 이러한 우수한 물성의 ZnO가 응용되기 위하여서는 무엇보다 이 재료의 구조적 특성과 표면 상태의 분석이 전제되어야 한다. ZnO는 GaAs와 sapphire 그리고 Si 등의 기판 위에 증착하는 경우가 일반적이다[6]. GaAs 위에 증착한 ZnO 박막의 경우에는 열팽창계수가 잘 맞지 않으므로, 에피택셜한 박막의 성장이 어렵다[7]. 본 논문에서는 ZnO 박막을 증착하기 위해서 실리콘 기판을 사용하였다. 실리콘은 큐빅 다이아몬드 구조이며, ZnO와 다른 격자상수($a = 5.4301 \text{ \AA}$)를 가져 격자결합을 나타낸다[8]. ZnO 박막을 증착하는 과정에서 ZnO(-350.46±0.27 kJ/mol)의 엔탈피보다 SiO₂(-910.7±1.0 kJ/mol)의 엔탈피가 더 커서 실리콘 위에 SiO₂를 형성하려 한다[9]. 그러나 실리콘 기판 위에 ZnO를 성장시킬 때 나타나는 SiO₂ 형성과 같은 문제점은 완충층 사용과 후열처리 등의 방법으로 개선할 수 있다[10]. 더욱이, 실리콘은 경제적이며, 전도성이 우수하고, 각종 반도체 산업의 근간을 이루는 물질이다[11]. 또한 앞으로 광전자적인 조

합을 위해서는 ZnO를 실리콘 기판 위에 성장시킬 필요가 있다[12-13]. ZnO 박막을 형성하는 방법으로는 펄스 레이저 증착, 화학 증기 증착, MBE, sol-gel 증착, RF 마그네트론 스퍼터링 등의 방법이 있다[14]. 이중 펄스 레이저 증착법은 펄스 루비 레이저가 발명된 후 1965년에 처음으로 보고되었다[15]. 오늘날 펄스 레이저 증착법은 낮은 증착온도 범위와 비교적 높은 산소분압에서 물질의 증착이 가능하며, 강한 에너지를 사용하기 때문에 높은 증착속도를 가지고 있다. 그리고 고품질의 배향성 박막형성에 유리한 박막 증착방법이며, 6족 원소의 결핍 문제도 해결될 수 있을 것으로 보고있다[16-17]. 본 논문에서는 PLD 증착법을 사용하여 기판온도와 산소 가스량의 변화에 따라 다른 구조적 특성과 표면의 형태를 나타내는 ZnO 박막을 연구하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용된 ZnO 박막의 형성방법은 신소재 연구에 각광 받는 펄스 레이저 증착법을 사용하였다. 본 실험에 사용된 챔버의 초기 진공도는 확산펌프를 사용하여 10⁻⁶ Torr까지 만들 수 있으며, 기판온도를 조절하기 위하여 저항가열히터를 사용하여 기판온도를 제어하였다. 레이저원으로는 1064 nm의 기본파를 갖고 반복률이 10Hz인 Nd:YAG 레이저의 4고조파($\lambda = 266\text{nm}$) 성분을 사용하여 30분 동안 타겟에 조사하였다. 박막 증착을 위한 타겟으로는 지름 1 inch 순도 99.99 %의 ZnO 타겟을 사용하였고, 기판으로는 1 cm × 1 cm 크기의 (100) p형 실리콘 기판을 사용하였다. ZnO 박막의 성장률은 0.3~0.5 nm/min 이고, ZnO 박막의 두께는 9~15 nm 이었다. 타겟과 기판과의 거리는 4 cm이고, 증착동안에 레이저 펄스가 연속적으로 타겟의 새로운 면에 조사 되도록 하기 위하여 타겟 홀더를 회전하였다. 증착 전에 실리콘 기판은 아세톤과 메탄올 순으로 10분 동안 유기물을 제거하기 위

* 準 會 員 : 仁河大學校 電氣工學科 碩士課程
** 正 會 員 : 仁河大學校 電氣工學科 博士課程
*** 正 會 員 : 仁河大學校 電氣工學科 教授 · 工博
接受日字 : 2002年 11月 10日
最終完了 : 2003年 5月 6日

해 초음파 세척을 한 후 질소가스로 건조 시켰다. 위와 같은 증착 시스템에서 기판온도를 200 °C에서 500 °C까지 변화시켜 실험을 하여 최적의 증착온도를 결정하였으며, 분위기 산소 가스량은 100 sccm에서 700 sccm까지 변화시켜 일정한 기판온도에서 최적의 분위기 산소 가스량을 결정하였다. 실험을 통해 실리콘 기판 위에 형성된 ZnO 박막의 구조적 특성은 X-Ray Diffractometer (XRD)로 분석하였고, 박막표면의 형태는 Scanning Electron Microscopy (SEM)로 관찰하였으며, Atomic Force Microscope (AFM)을 사용하여 박막의 표면 형태를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 무산소 가스의 조건 하에서 펄스 레이저 증착법에 의해 기판온도를 변화시켜 실리콘 기판 위에 형성한 ZnO 박막의 구조적 특성을 보여주는 XRD 측정결과이다. 200 °C에서 증착된 ZnO 박막에서는 (002)와 (101)의 ZnO 회절 피크와 (400)의 실리콘 피크가 관찰되었다. 나머지 박막에서는 (002)의 ZnO 회절 피크와 (400)의 실리콘 피크만이 관찰되었으며, 박막은 실리콘 기판 위에서 c축으로 우선 배향되어 증착 되었다는 것을 알 수 있었다. Fujimura는 낮은 표면 에너지를 가진 입자는 박막이 성장함에 따라 더 크게 될 것이며, 박막의 방향은 가장 낮은 표면 에너지를 가진 하나의 결정학적인 방향으로 발전할 것이라고 했다[18]. 이는 200 °C 이상의 온도에서 (002) 방향의 박막은 가장 효과적인 평형상태임을 의미한다. 또한 King은 (002) 방향을 나타내는 ZnO 박막의 XRD 반가폭의 값은 화학양론(stoichiometry)적 결합과 열팽창계수의 차이 그리고 격자결합과 관련이 있을 것이라고 했다[19]. 2θ의 반가폭(full width at half maximum)의 값은 박막의 결정성을 나타낸다. 본 실험에서 성장된 ZnO 박막은 기판온도의 증가에 따라 반가폭의 값이 감소하는 것에서도 알 수 있듯이 결정성이 향상되었다. 기판온도의 박막성장에 대한 영향은 2가지로 요약할 수 있다. 첫째, 기판온도의 증가는 표면에서 아연과 산소가 각각 1:1의 비율로 결합하는데

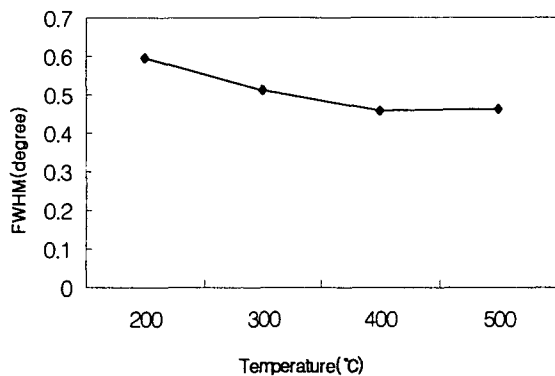


그림 1 (002) 방향의 ZnO 박막의 기판온도에 따른 XRD 반가폭 값의 변화.

Fig. 1 Variation of FWHM of diffraction peak of ZnO thin films corresponding to (002) plane as function of substrate temperature.

필요한 에너지를 열에너지의 형태로 충분히 제공한다. 따라서, ZnO 박막의 조성은 고온에서 조성비가 잘 맞게 된다. 둘째, 기판온도를 증가시킬 경우 열에너지의 공급으로 인해 주변 산소와의 반응을 촉진시키게 되어 증착속도가 증가하게 된다[20]. 200 °C에서는 (002) 피크 이외에도 (101) 피크가 나타났다. 이는 ZnO 박막의 결정성이 낮은 기판 온도로 인하여 아연과 산소가 화학양론적으로 결합하는데 필요한 열에너지의 부족으로 낮아졌다. 400 °C 이상에서는 반가폭의 값이 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 온도를 400 °C 이상 증가시킬 경우 ZnO 박막의 결정성은 산소와 결합하는 아연의 양이 증가하더라도 녹는점이 693 K인 아연의 양이 많아지게 되므로 감소하는 것으로 사료된다[21].

그림 2와 그림 3은 무산소 가스의 조건 하에서 펄스 레이저 증착법에 의해 성장된 ZnO 박막의 표면형태를 나타내는 SEM 사진이다. 그림 2는 기판온도 200 °C에서 성장된 ZnO 박막의 표면형태이다. 박막의 표면이 매우 거칠고, 산소와 아연이 결합하는데 필요한 열에너지 부족과 산소의 결핍 등으로 다공성을 나타내었다.

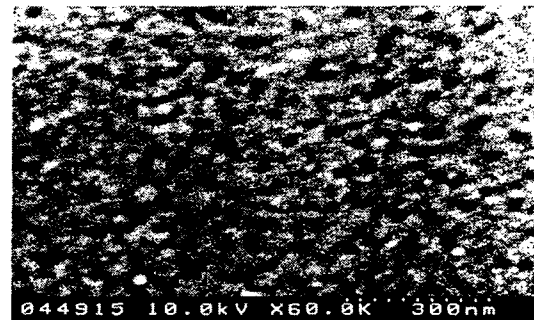


그림 2 200°C 실리콘 기판 위에 성장된 ZnO 박막의 SEM 사진
Fig. 2 SEM micrograph of a ZnO thin film deposited on Si substrate at 200°C.

그림 3은 기판온도 400 °C에서 성장된 ZnO 박막의 표면형태이다. 박막의 표면이 저온에서 성장된 박막보다 부드럽고, 연속적인 원주모양을 관찰할 수 있었다. 그리고 ZnO 박막의 표면은 AFM을 사용하여 기판온도에 따른 거칠기를 조사하였다. 모든 ZnO 박막의 주사범위는 5 μm×5 μm이고, 주사속도는 15 μm/s이다. 평균 거칠기는 5 μm×5 μm의 주사범위 안에서 1.02 nm에서 3.19 nm를 나타내었다. 기판온도에 대한 표면의 형태는 기본적인 단계를 갖는다. 레이저 빔이 조사된 타겟으로부터 나온 ZnO 미립자들은 매우 강한 에너지를 갖는다. 이 미립자들은 낮은 표면 에너지를 갖는 실리콘 표면 위에 흡수가 된다[22]. 본 실험에서 성장된 ZnO 박막의 표면은 온도의 증가에 따라 부드러워지는 경향을 나타내었다. 200 °C 같이 기판온도가 낮을 경우 앞의 XRD 결과에서도 알 수 있듯이 아연과 산소가 결합하기 위한 열에너지가 부족하여 거칠기가 높게 측정되었으며, 기판온도가 500 °C 같이 높을 경우에는 산소의 결핍과 아연의 과잉 등에 의해 아연과 산소가 각각 1:1의 비율로 결합하지 못하여 거칠기가 다시 증가하였다[23]. 즉, ZnO 박막의 온도에 따른 XRD 와 AFM의 측정결과를 통하여 최적의 증착온도가 400 °C임을 확인하였다.

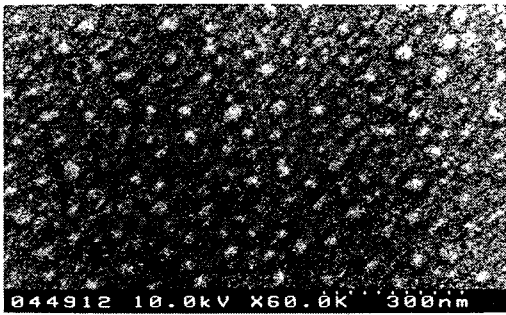


그림 3 400°C 실리콘 기판 위에 성장된 ZnO 박막의 SEM 사진.

Fig. 3 SEM micrograph of a ZnO thin film deposited on Si substrate at 400°C.

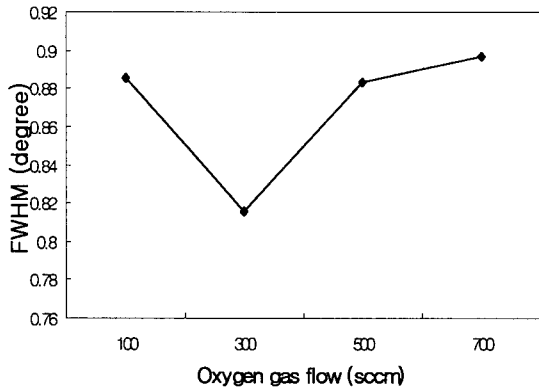


그림 4 400°C에서 (002) 방향의 ZnO 박막의 산소 가스량에 따른 XRD 반가폭 값의 변화.

Fig. 4 Variation of FWHM of diffraction peak as function of oxygen gas flow of ZnO thin films corresponding to (002) plane deposited at the substrate temperature of 400°C.

그림 4는 고정된 기판온도 400 °C에서 진공 챔버내의 산소 가스량의 변화에 따른 ZnO 박막의 구조적 특성을 보여주는 XRD 측정결과이다. 모든 ZnO 박막은 (002) 방향으로 수직 배향 하였다. 300 sccm 이하의 분위기 산소 가스량에서 성장된 박막의 경우 분위기 산소 가스량 증가에 따라 반가폭의 값이 감소하였으며, 300 sccm 이상의 분위기 산소 가스량에서 성장된 박막의 경우 분위기 산소 가스량 증가에 따라 반가폭의 값이 증가하였다.

일반적으로 분위기 산소압 아래에서 펄스 레이저 증착법을 이용하여 ZnO 박막을 형성하면 낮은 분위기 산소압에서의 결정성 향상은 분위기 산소압이 증가함에 따라 산소원자의 양적 증가와 미립자(particulate)의 감소로 인한 박막 내의 산소 공공 감소에 기인한다. 그리고 높은 분위기 산소압에서의 결정성 감소는 지나친 분위기 산소압에 의한 기판에서의 아연과 산소 플라즈마의 밀도 감소에 기인한 것으로 알려져 있다[24]. 이로부터 300 sccm 이상의 분위기 산소 가스량에서 성장된 박막의 경우 기판에서의 아연과 산소 플라즈마의 밀도가 감소하였음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 PLD 방법으로 성장된 ZnO 박막이 기판온도와 산소 가스량의 변화에 따라 다른 구조적 특성과 표면의 형태를 나타냄을 확인하였다. 레이저원으로 1064nm의 기본파를 갖고 반복률이 10Hz인 Nd:YAG 레이저의 4고조파($\lambda = 266$ nm) 성분을 사용하여 실리콘 기판 위에 ZnO 박막을 증착하였다. 전체적으로 ZnO 박막은 c축으로 에피택셜하게 성장하였고, 무산소 조건 하에서 기판의 온도가 증가함에 따라 XRD 반가폭 값과 거칠기가 감소하였다. 단, 기판 온도가 500 °C일 경우 ZnO 박막의 거칠기는 아연과 산소가 화학양론적으로 결합을 하지 못하여 다시 증가하였다. 기판온도를 400 °C에 고정시킨 상태에서 산소 가스량을 변화시켰을 때, 300 sccm 이하에서 증착된 박막은 산소 가스량이 증가함에 따라 결정성이 증가하였고, 300 sccm 이상에서 증착된 박막은 산소 가스량이 증가함에 따라 결정성이 감소함으로써 300 sccm에서 가장 높은 결정성을 나타내었다. 최종적으로, 최적의 기판온도는 400 °C 이었으며, 산소 가스량은 300 sccm 이었다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부가 주관하는 대학정보통신연구센터 육성지원사업의 지원에 의하여 수행하였음

참 고 문 헌

- [1] Simon L. King, J.G.E. Gardeniers, "Pulsed-laser deposited ZnO for device applications," Applied surface science, pp. 811-818, 1996.
- [2] 배상혁, 이상렬, "PLD로 증착한 ZnO박막의 발광 특성분석", 추계학술대회 논문집, 대한전기학회, 2000.
- [3] A.B. Djuricic, Y. Chan, "The optical dielectric function of ZnO," Applied physics, 2002.
- [4] Y.L. Liu, Y.C. Liu, "Structural and optical properties of nanocrystalline ZnO films grown by cathodic electrodeposition on Si substrates," Applied physics B, 2000.
- [5] Maria Dinescu, P. Verardi, "ZnO thin film deposition by laser ablation of Zn target in oxygen reactive atmosphere," Applied surface science, pp. 149-153, 1996.
- [6] Y.R. Ryu, S. Zhu, "Synthesis of p-type ZnO films," Journal of crystal growth, pp. 330-334, 2000.
- [7] S. Muthukumar, C.R. Gorla, "Control of morphology and orientation of ZnO thin films grown on SiO₂/Si substrates," Journal of crystal growth, pp. 197-201, 2001.
- [8] K. Ogata, S.-W. Kim, "ZnO growth on Si substrates by metalorganic vapor phase epitaxy," Journal of crystal growth, pp. 112-116, 2002.
- [9] Zhuxi Fu, Bixia Lin, "The effect of Zn buffer layer on

growth and luminescence of ZnO films deposited on Sisubstrates,” Journal of crystal growth, pp. 316-321, 1998

[10] K. Ogata, T. Kawanishi, “ZnO growth using homoepitaxial technique on sapphire and Si substrates by metalorganic vapor phase epitaxy,” Journal of crystal growth, pp. 237-239, 2002

[11] B.S. Li, Y.C. Liu, “The photoluminescence of ZnO thin films grown on Si (100) substrate by plasma-enhanced chemical vapor deposition,” Journal of crystal growth, pp. 479-483, 2002.

[12] Zhuxi Fu, Bixia Lin, “Photoluminescence and structure of ZnO films deposited on Si substrates by metal-organic chemical vapor deposition,” Thin solid films, pp. 302-306, 2002.

[13] A. Miyake, H. Kominami, “Luminescent properties of ZnO thin films grown epitaxially on Si substrate,” Journal of crystal growth, pp. 294-298, 2000.

[14] V. Craciun, S. Amirhaghi, “Effect of laser wavelength and fluence on the growth of ZnO thin films by pulsed laser deposition,” Applied Surface Science, pp. 99-106, 1995.

[15] Zhai. Jiwei, Zhang Liangying, “The dielectric properties and optical propagation loss of c-axis oriented ZnO thin films deposited by sol gel process,” Ceramics international, pp. 883-885, 2000.

[16] T. Garcia, E. de Posada, “Textured strontium ferrite thin films grown by PLD,” Materials letters, pp. 294-298, 2001.

[17] Y.R. Ryu, S. Zhu, “ZnSe and ZnO film growth by pulsed laser deposition,” Applied surface science, pp. 127-129, 1998.

[18] S. H. Bae, S. Y. Lee, “Pulsed laser deposition of ZnO thin films for application of light emission,” applied surface science, pp. 458-461, 2000.

[19] S. King, B.C. Khanra, “Influence of Hydrogen Chemisorption on the Surface Composition of Pt-Rh/Al2O3Catalysts,” Journal of Catalysis, pp. 277-283, 1996.

[20] 김영진, 권오준, “고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 제조한 ZnO박막의 기판에 따른 효과”, 센서학회지, 제5권, 제 6호, pp. 66-73, 1996.

[21] C. Kittel, “Introduction to Solid State Physics”, John Wiley and Sons, New York, 7th ed. p. 58, 1996.

[22] H.Z. Wu, K.M. He, “Low-temperature epitaxy of ZnO films on Si (001) and silica by reactive e-beam evaporation,” Journal of crystal growth, pp. 131-137, 2000.

[23] Young-Jin Kim, Hyeong-Joon Kim, “Trapped oxygen in the grain boundaries of ZnO polycrystalline thin films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition,” Materials letters, pp. 159-163, 1999.

[24] 강정석, “분위기 산소압 변화에 따른 ZnO 박막의 발광 특성 변화” 한국전기전자재료학회 (2001)

저 자 소 개



김재홍(金載弘)

1977년 2월 5일생. 2002년 인하대 전기공학과 졸업. 관심분야: 전자재료 및 디스플레이. 현재 인하대 대학원 전기공학과 석사과정

Tel : 032-860-7400

Fax : 032-863-5822

E-mail : g22021070@inhavision.ac.kr

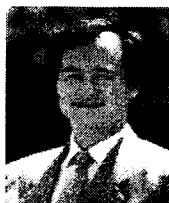


이경철(李京哲)

1973년 7월 6일생. 1997년 인하대 전기공학과 졸업. 1999년 인하대 전기공학과 (석사). 관심분야: 레이저응용 및 MEMS. 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정

Tel : 032-860-7400, Fax : 032-863-5822

E-mail : g1991160@inhavision.inha.ac.kr



이천(李天)

1960년 6월 11일생. 1982년 한양대 전기공학과 졸업. 1985년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1992년 일본 오사카대 전기공학과 (박사). 관심분야 : 전자기소자응용 및 MEMS

Tel : 032-860-7400, Fax : 032-863-5822

E-mail : chnlee@inha.ac.kr