

ALD법으로 증착한 ZnO 박막의 열처리 분위기에 따른 구조적, 전기적 특성 비교

박연규 · 박안나 · 이종무[†]
인하대학교 신소재공학부

Comparison of Nitrogen and Oxygen Annealing Effects on the Structural, Optical and Electrical Properties of ALD-ZnO Thin Films

Y. K. Park, A. N. Park and C. M. Lee[†]

Dept. of Advanced Materials Sci. & Eng., Incheon, 420-751, Korea

(2005년 7월 11일 받음, 2005년 8월 2일 최종수정본 받음)

Abstract Effects of nitrogen and oxygen annealing on the carrier concentration, carrier mobility, electrical resistivity and PL characteristics as well as the crystallinity of ZnO films deposited on sapphire substrates by atomic layer deposition (ALD). X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM), photoluminescence (PL) analyses, and Hall measurement were performed to investigate the crystallinity, optical properties and electrical properties of the ZnO thin films, respectively. According to the XRD analysis results the crystallinity of the ZnO film annealed in an oxygen atmosphere is better than that of the ZnO film annealed in a nitrogen atmosphere. Annealing undoped ZnO films grown by ALD at a high temperature above 600°C improves the crystallinity and enhances UV emission but deteriorates the electrical conductivity of the films. The resistivity of the ZnO film annealed particularly at 800°C in a nitrogen atmosphere is much higher than that annealed at the same temperature in an oxygen atmosphere.

Key words ZnO, annealing, photoluminescence, crystallinity, electrical properties

1. 서 론

ZnO는 자외선 또는 청색발광 소자, 음향광학 소자, 강유전체 메모리, 태양전지나 평면패널 표시창의 투명전극, wide band gap 고출력 소자, 가스센서 등 그 다양한 응용성으로 큰 주목을 받고 있는 물질이다.¹⁾ ZnO 박막은 chemical vapor deposition (CVD), metal-organic CVD (MOCVD), molecular beam epitaxy (MBE), MOMBE, pulsed laser deposition (PLD), sputtering (DC and RF), and atomic layer deposition (ALD)과 같은 여러 가지 방법으로 증착되며, 후열처리를 통해 그 결정성이 향상되는 것으로 알려져 있다.²⁻⁴⁾ 많은 연구자들에 의해 후열처리가 결정성과 광학특성에 미치는 영향이 보고되었으나,⁵⁻⁸⁾ 열처리 분위기에 따른 ZnO 박막의 특성에 관한 보고는 그다지 많지 않다. 본 연구에서는 ALD법으로 사파이어 기판 위에 ZnO 박막을 증착시켜 열처리 분위기에 따른 캐리어 농도와 이동도, 전기저항과 같은 전기특성, PL특성과 같은 광학특성과 더불어 결정성을 비교하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 (001) 방향의 사파이어(Al_2O_3) 기판을 사용하여 ALD법으로 ZnO 박막을 증착하였다. 사파이어 기판은 아세톤과 메틸알콜로 습식 전처리를 실시한 후 반응성 가스인 Diethylzinc (DEZ)와 H_2O 를 분리된 노즐을 통해 ALD 챔버내에 번갈아 주입시킨 후 퍼지를 하는 방식으로 박막을 증착하였다. 소스 주입은 carrier gas를 사용하지 않고 밸브의 개폐만으로 제어하였다. 이 때 기판 온도는 150°C, 공정압력은 0.3-0.5 torr로 유지하였다. 박막증착 후, 400°C, 600°C, 800°C, 1000°C에서 각각 질소와 산소 분위기로 열처리 하였다. X-ray diffraction (XRD)와 photoluminescence (PL) 분석, 그리고 Hall 측정을 통해 ZnO 박막의 결정성과 광학, 전기적 특성 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 as-grown 상태와 600°C, 800°C에서 각각 질소와 산소분위기로 열처리한 ZnO 박막의 XRD 스펙트럼이다. 또한 (002) 피크의 반가폭(FWHM: Full width

[†]E-Mail : cmlee@inha.ac.kr

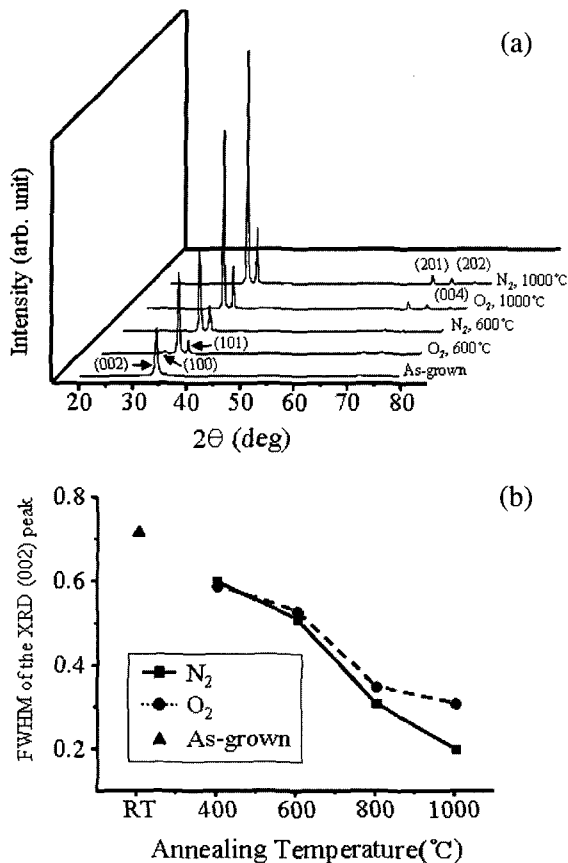


Fig. 1. (a) XRD pattern for ZnO thin films (b) Change of FWHM of the XRD (002) peak with annealing temperature.

at half maximum)을 질소와 산소 분위기에서 온도의 함수로 각각 Fig. 1(b)에 나타내었다. 성장방향은 표면자유에너지에 의해 많은 영향을 받는데, 울자이트(Wurzite) 구조인 ZnO 박막은 (001)면이 가장 낮은 표면 자유에너지를 갖는다. 따라서 as-grown 상태(150°C)의 ZnO 박막은 (001)면으로 우선 배향성을 가진 단결정 성장을 나타낸다. 그러나, 열처리시에는 (001), (101), (100)의 다결정 특성을 보이는데, 이는 열에너지가 공급되면서 비교적 높은 표면 자유에너지를 갖고 있는 (101), (100)면 방향으로 배향된 것이다. 그러나 (002) 피크의 반가폭이 뚜렷하게 감소하는 경향을 보이는데, 이것은 열처리로 인해 결정품위가 향상됨을 의미한다.

질소 분위기에서의 열처리가 산소 분위기에서의 열처리보다 같은 온도에서 결정성에 더 좋은 영향을 끼치는 것으로 나타나는데, 이것은 산소 분위기에서 열처리를 하였을 때 결정립 성장을 방해하는 결정립 영역에서 산소 원자의 편석이 결정품위에 영향을 끼친 결과로 생각된다.

바늘모양의 ZnO 결정형상은 어닐링 온도가 증가함에 따라 Fig. 2와 같이 원형 또는 육각형태로 바뀌는 경향을 보인다. 이런 as-grown 상태의 ZnO 박막은 'spurious' 성장으로 볼 수 있는데, 깃털 또는 프리즘 모양의 결정

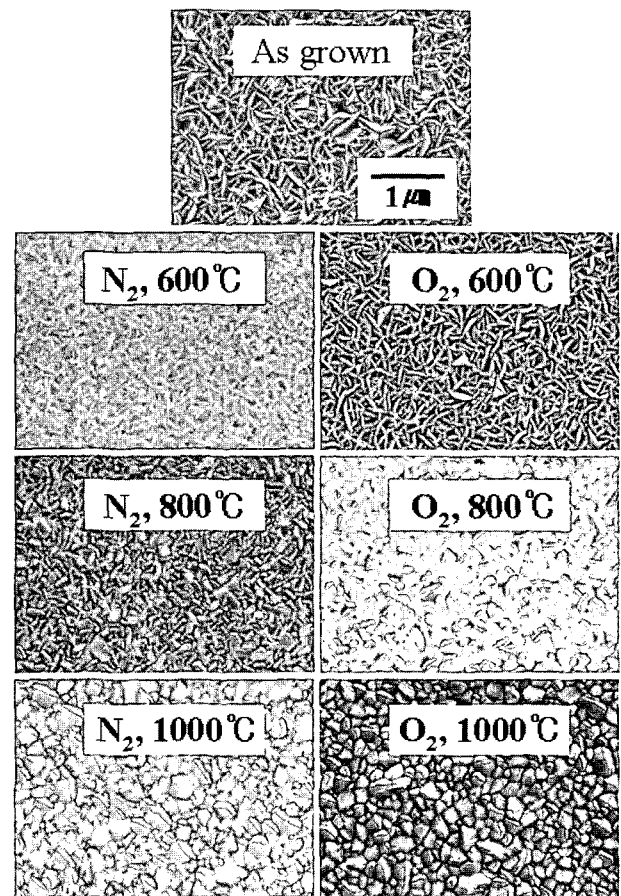
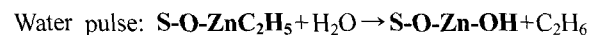
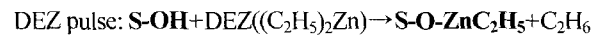


Fig. 2. SEM micrographs of ZnO thin films annealed at different temperatures in N₂ and O₂ atmospheres.

들이 박막내부에 파묻혀 있거나 외부로 돌출되어 누워있는 형태이다.⁹⁾ 본 실험에서 사용한 금속유기물 소스인 DEZ는 전형적인 전자결핍 화합물이다. 따라서 DEZ에 존재하는 빈 오비탈은 자유 전자쌍을 갖는 O, N, P, S 등의 원자를 함유하고 있는 화합물과 반응하여 complex를 형성하려는 경향이 매우 강하다. 따라서 as-grown 상태(150°C)에서는 ZnOH와 같은 complex의 생성으로 인해 Fig. 2와 같은 성장거동을 보인다. 이를 화학식으로 나타내어 보면, ZnO 박막은 DEZ와 H₂O를 순차적 공급에 의하여 증착되므로 다음과 같다.¹²⁾



여기서 굵은 글자로 표기된 것은 반응표면이다. 박막 증착 후 열처리과정에서 고온으로 갈수록 열에너지가 충분히 공급되어 complex의 분해와 원자의 표면이동과 같은 재결정과정을 거치면서 치밀하고 c축 배향성이 우수한 ZnO 박막으로 성장하게 되는 것이다. 특히 700°C 이상의 고온에서 열처리를 할 경우 이러한 complex의 분

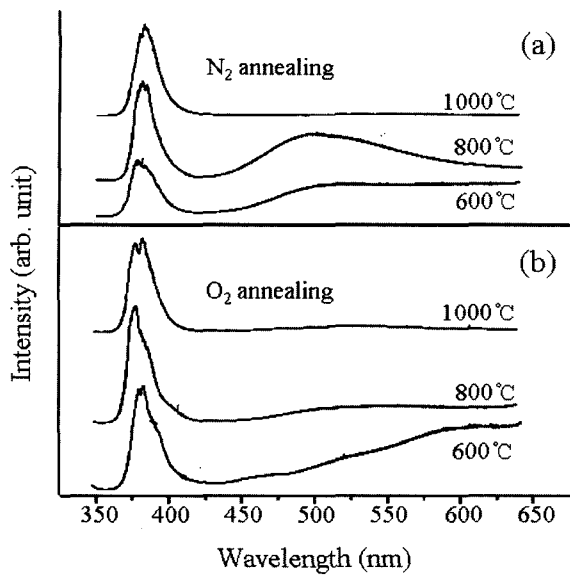


Fig. 3. PL spectra for annealed ZnO thin films: (a) N₂ annealing and O₂ annealing.

해가 가능하다는 기존의 보고와 일치하는 것으로 나타났다.⁹⁾ 그러나 열처리 분위기에 따라서는 별다른 차이가 없는 것으로 보인다.

Fig. 3의 (a)와 (b)는 사파이어 기판 위에 ALD법으로 성장시킨 ZnO 박막을 600, 800, 1000°C의 질소와 산소 분위기로 열처리한 시편에 대한 상온 PL 스펙트럼이다. 380 nm 근처의 UV emission과 500 nm 근처의 a deep level emission의 2개의 피크가 관찰된다. UV emission 피크에는 excitonic emission과 donor-acceptor pair emission 두 개의 피크가 존재한다. Deep level emission은 산소 공공과 침입형 Zn에 의해 생성된다. 첫째, 일반적으로 ZnO 박막 내에 존재하는 산소 공공과 침입형 Zn는 도너 역할을 하지만, 질소 분위기에서 열처리를 실시할 경우(Fig. 3(a)) 질소원자들이 억셉터 역할을 하는 것으로 보인다. 열처리 온도가 600°C에서 800°C로 증가함에 따라, 전위나 입계와 같은 결정결함이 감소하면서 UV emission과 deep level emission 모두 증가한다. 그러나 1000°C에서는 Al₂O₃와 ZnO 반응 결과 사파이어 기판과 ZnO 에피층 계면에서 스핀넬층이 형성되고 결정 성장에 의하여 표면이 거칠어짐으로써 두 emission 피크가 모두 감소하는 경향을 나타내었다.¹⁰⁾

산소 분위기에서 열처리를 실시할 경우(Fig. 3(b))에도 기본적으로는 질소와 비슷한 효과를 나타냈지만, 800°C에서는 UV emission이 더 강하게 나타났다. Donor-acceptor pair (DAP) emission은 사라지고, 강한 exciton emission만 관찰되었다. 또한 열처리 온도가 600°C에서 1000°C로 증가함에 따라 deep level emission이 감소하였다. DAP가 사라지고 deep level emission이 감소한

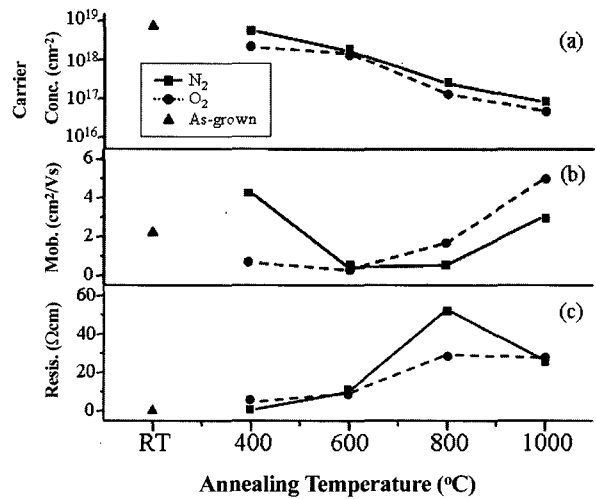


Fig. 4. The carrier concentration (a), carrier mobility (b) and electrical resistivity of the ZnO film as functions of annealing temperatures for different annealing atmospheres (c).

것은 산소 공공과 침입형 Zn의 밀도가 산소 분위기에서 열처리한 후 감소하며, 이는 donor 역할을 하는 산소원자에 기인한다. 또 다른 원인은 산소 분위기에서는 acceptor 역할을 하는 질소 원자가 없다는 것이다.

어닐링 처리한 ZnO 박막의 캐리어 농도와 이동도, 전기저항을 어닐링 온도에 따라 Fig. 4(a), (b), (c)에 나타내었다. 잘 알려진 바와 같이 도핑되지 않은 ZnO 박막은 산소 공공, 침입형 Zn 등으로 인해 n-type 특성을 보인다. 도핑되지 않은 as-grown ZnO 박막의 캐리어(전자) 농도는 $7.95 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 였으며, 400°C에서 각각 질소와 산소 분위기에서 열처리를 했을 경우 $5.64 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 와 $2.08 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ 로 감소하였다. 이러한 캐리어 농도의 감소는 질소 분위기에서 열처리시 질소원자가 acceptor 역할을 하고, 산소 분위기에서 열처리시에는 산소공공의 제거로 인한 보상효과에 기인한 것으로 보인다. 400°C의 낮은 온도에서는 원자크기나 질소와 산소 사이의 원자균형 때문에 질소원자가 산소공공 자리를 채우거나 다른 산소원자를 치환하기 어려운 것으로 보인다. 그러나 600°C 이상의 고온에서는 산소공공 자리의 점유는 비교적 쉬워진다.

700°C 이상의 고온에서는 질소 분위기에서 열처리한 시편이 산소 분위기에서 열처리한 시편보다 캐리어 이동도가 더 높았다. 산소 분위기에서 열처리할 경우, 산소공공의 농도가 줄어들 것이다. 반대로 질소 분위기에서 열처리를 할 경우에는 산소공공이 줄어들고 질소 불순물의 농도가 증가할 것이다. 결론적으로, 이온화된 질소 불순물의 scattering 영향으로 캐리어 이동도는 감소할 것이다.

700°C 이하의 낮은 온도에서는 캐리어 이동도가 감소

하며 질소 분위기에서 보다 산소 분위기에서 왜 더 낮아지는지는 알 수 없다. 그러나, Pöpple 등에 의하면 침입형 산소는 낮은 온도의 산소분위기에서 어닐링을 할 경우 제거된 산소 공공보다 더 생성되는 경향이 있다. 따라서 400°C의 낮은 온도에서 낮은 캐리어 이동도는 침입형 산소의 형성에 기인할 것으로 판단된다.¹¹⁾

Fig. 4(c)에서 나타낸 것과 같이 ZnO 박막의 전기저항은 600°C 이상의 고온에서 증가하였다. 800°C의 산소 분위기에서 열처리한 것보다 질소 분위기에서 열처리한 ZnO 박막의 전기저항이 더 높다는 사실은 흥미로운 것이다. 이는 질소 분위기에서 어닐링한 시편이 낮은 캐리어 이동도를 나타낸 것에 기인하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

질소 분위기에서 열처리한 경우보다 산소 분위기에서 열처리한 경우에 ZnO 박막의 결정품위가 더 우수하다는 것을 (002) 피크의 반가폭을 측정함으로써 알 수 있었다. 또한 800°C 이상에서 치밀하고 우선 배향성이 우수한 박막을 얻을 수 있었다. 600°C 이상의 고온에서 열처리시에 ZnO 박막의 전기저항이 증가하였다. 800°C의 질소 분위기에서 열처리한 ZnO 박막이 같은 온도의 산소 분위기에서 열처리한 ZnO 박막보다 비저항이 더 높은 것으로 나타났는데, 이것은 700°C 이상의 고온에서 질소 분위기에서 열처리한 ZnO 박막의 낮은 캐리어 이동도에 기인한다.

XRD와 PL 분석 결과, 후열처리가 ALD법으로 증착한 ZnO 박막의 결정성과 UV emission을 향상시킴을 알 수 있었다. 800°C에서의 PL 스펙트럼을 분석한 결과, 산

소 분위기에서 열처리를 할 경우 질소 분위기에서 열처리를 한 것보다 UV emission이 더 증가하였다. 그러나 600°C 이상의 고온에서 열처리할 경우 전기적 특성은 오히려 저하되었다. 상기 결과들을 종합해 볼 때 600°C의 산소분위기에서 열처리하는 것이 가장 적합한 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. X. L. Xu, S. P. Lau and B. K. Tay, *Thin Solid Films*, **244**, 398 (2001).
2. D. C. Look and B. Claflin, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **624**, 241 (2004).
3. J. M. Lim, K. C. Shin, H. W. Kim and C. M. Lee, *Mat. Sci. & Eng. B*, **107**, 301 (2004).
4. J. M. Lim, K. C. Shin and C. M. Lee, *J. Mat. Sci.*, **39**, 3195 (2004).
5. K. Ogata, K. Sakurai, Sz. Fujita, Sg. Fufita and K. Matsushige, *J. Crystal growth*, **214/215**, 312 (2000).
6. S. H. Bae, S. Y. Lee, H. Y. Kim and S. Im, *Optical Materials*, **17**, 327 (2001).
7. J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi and Y. Zheng, *J. Cryst. Growth*, **243**, 151 (2002).
8. W. G. Han, S. G. Kang, T. W. Kim, D. W. Kim and W. J. Cho, *Appl. Surf. Sci.*, **245**, 384 (2005).
9. C. K. Lau, S. K. Tiku and K. M. Lakin, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1843 (1980).
10. S. Liaug, C. R. Gorla, N. Emanetoglu, Y. Liu, W. E. Mayo and Y. Lu, *J. Electron. Matter*, **27**, L72 (1998).
11. P. Pöppel and G. Völkel, *phys. Stat. Sol. (a)*, **125**, 571 (1991).
12. V. Lujala, J. Skarp, M. Tammenmaa and T. Suntola, *Appl. Surf. Sci.*, **82/83**, 34 (1994).