

Hetero-epitaxial ZnO 버퍼층이 As-doped ZnO 박막의 증착조건에 미치는 영향

이홍찬*** · 최원국* · 심광보** · 오영제*†

Effect of the hetero-epitaxial ZnO buffer layer for the formation of As-doped ZnO thin films

Hong-Chan Lee***, Won-Kook Choi*, Kwang-Bo Shim**, and Young-Jei Oh*†

Abstract

ZnO thin films prepared by PLD method exhibit an excellent optical property, but may have some problems such as incomplete surface roughness and crystallinity. In this study, undoped ZnO buffer layers were deposited on (0001) sapphire substrates by ultra high vacuum pulse laser deposition (UHV-PLD) and molecular beam epitaxy (MBE) methods, respectively. After post annealing of ZnO buffer layer, undoped ZnO thin films were deposited under different oxygen pressure (35~350 mtorr) conditions. The Arsenic-doped (1, 3 wt%) ZnO thin layers were deposited on the buffer layer of undoped ZnO by UHV-PLD method. The optical property of the ZnO thin films was analyzed by photoluminescence (PL) measurement. The θ -2 θ XRD analysis exhibited a strong (002)-peak, which indicates c-axis preferred orientation. Field emission-scanning electron microscope (FE-SEM) revealed that microstructures of the ZnO thin films were varied by oxygen partial pressure, Arsenic doping concentration, and deposition method of the undoped ZnO buffer layer. The denser and smoother films were obtained when employing MBE-buffer layer under lower oxygen partial pressure. It was also found that higher Arsenic concentration gave the enhanced growing of columnar structure of the ZnO thin films.

Key Words : ZnO thin film, pulsed laser deposition, molecular beam epitaxy, buffer layer, photoluminescence, microstructure

1. 서 론

II-VI ZnO 반도체는 상온에서 3.37 eV의 큰 광학적 밴드갭을 가지는 근자외선 영역에서의 발광 특성을 가지고 있어서, 자외선 및 청색 영역의 발광 다이오드/레이저 다이오드 및 수광소자 등의 응용에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 상온에서 ZnO 엑시톤 결합에너지는 59 meV로 기존의 GaN(28 meV), ZnSe(20 meV) 등에 비해서 상당히 크고, 진동자 강도(oscillator strength)와 광이득(optical gain) 정도가 GaN(100 cm^{-1})에 비해 ZnO(300 cm^{-1})로 3배 정도 강하며, 포화 속도, V_s (sat-

uration velocity)가 GaN에 비하여 크기 때문에 엑시톤 이용 광소자의 경우 높은 진동자 강도(oscillator strength)와 고효율 및 고속의 광소자 성능을 기대할 수 있다^[1-4]. 또한 ZnO는 적외선에서 가시광선 영역까지 투과도가 높고 전기 전도성이 크므로, 태양 전지용 투명 전극 및 반도체 특성을 이용한 가스센서, 자외선 차단막과 센서, 전계방출 디스플레이(field emission display) 등 여러 분야로 응용되고 있다^[5].

일반적으로 ZnO 성장에 사용되고 있는 방식으로는 펄스형 레이저 증착(PLD)^[6], 스퍼터링^[7], 분자선 적층 성장(MBE)^[8], 유기금속화학 기상법(CVD)^[9], 기상운송법(Vapor Transport Methods)^[10] 등 여러 가지 방법이 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

*한국과학기술연구원 박막재료연구센터 (Thin Film Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology)

**한양대학교 세라믹공학과 (Department of Ceramic Engineering, Hanyang Univ.)

†Corresponding author: yongjei@kist.re.kr

(Received : February 20, 2006, Accepted : March 10, 2006)

시스템에 비해 상대적으로 저온에서 증착이 가능하다. 일반적으로 고온의 플라즈마는 타겟 표면 수직 방향에 원뿔 모양으로 형성된다. 박막을 증착함에 있어 레이저가 펄스형태로 조사되면 타겟의 온도 증가를 막을 수 있고, 또한 높은 에너지원의 레이저를 만들 수 있다는 장점 때문에 산화물 반도체인 ZnO 박막의 제조에 가장 적합한 방법이라고 할 수 있다¹¹⁾. 또한 MBE 성장방법은 단위자층 정도로 에피층의 두께를 제어할 수 있고, 균일한 도핑 특성을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 조성비와 불순물 농도의 제어가 용이하여 광소자 등의 적절한 에피텍셀 성장기술이라고 할 수 있다¹²⁾.

현재 ZnO를 이용한 고효율의 광소자 재료 응용을 위하여 반드시 실현되어야 하는 근본적인 이슈는 재현성 있는 고농도의 p-type ZnO 박막의 성장법 개발이다. N, P, As 등의 V족 원소 dopant를 이용하여 산소자리를 치환하여 Zn과 결합하면 p-type ZnO의 성장을 기대할 수 있다. 그러나 우선 지금까지 발표된 p-type을 성장시킨 문헌들은 전기적, 광학적인 물성을 측정하였기 때문에 이를 data화하는 데에는 그다지 별 문제가 없었으나, 이 시편들을 이용하여 실제 광소자 device를 생산할 경우 안정된 박막층을 만들지 못했다면 큰 문제점을 겪을 수밖에 없었다¹³⁻¹⁵⁾. 따라서 본 연구는 이러한 관점에서 안정한 박막층을 형성하는데 목적을 두었다.

또한 종전의 연구결과는 광학적, 전기적 특성을 주로 undoped ZnO layer와 연관하여 보고하였으나, 버퍼층으로서 undoped ZnO layer의 미세구조와의 연관성은 보고된 바가 별무하다. 궁극적으로 본 연구는 PLD와 MBE를 이용하여 안정된 undoped ZnO buffer layer를 일차 성장시키고, 그 위에 PLD법을 이용하여 As 이 doping 된 ZnO 박막을 증착시켜, 각기 다른 증착법의 undoped ZnO layer가 As-doped ZnO의 증착에 어떠한 영향을 미치는지, 또 증착시 산소분압과 As dopant의 함유량은 미세구조에 어떠한 영향을 미치는가에 대한 연구를 수행하여 향후 p형 ZnO 박막 성장을 위한 기초자료로 이용코자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 사용한 undoped ZnO layer의 증착법으로는 PA-MBE(plasma-assisted molecular beam epitaxy)와 UHV-PLD(ultra high vacuum pulse laser deposition)를 사용하였다. 우선 PA-MBE법은 Zn source로서 6 N 순도의 원형 막대 타입의 금속 Zn 원소를 Knudsen cell에 장착하고 온도를 355 °C로 유지시켜 기판에 공급하였으며 유도결합방식의 RF plasma 형태의 활성화

된 산소와 반응하여 n형의 undoped ZnO 박막이 형성된다. 증착시키기 이전에 c-plane 사파이어 기판을 trichloroethylene, acetone, methanol, ethanol 순서로 cleaning하고 150 °C로 가열된 H₂SO₄와 H₃PO₄의 혼합액(3:1)에서 약 20분간 처리하였다. 이렇게 처리된 사파이어 기판을 Load-lock 챔버에서 주 챔버(base pressure : 1~2 × 10⁻⁹)로 이동시킨 후 MBE법으로 산소 플라즈마(1 × 10⁻⁴ torr) 분위기에서 약 800 °C의 온도를 유지하며 30분간 처리하였다. 15 nm의 저온에서 증착시킨 버퍼층을 500 °C에서 증착하고 800 °C에서 30분간 열처리하였다. 그리고 나서 720 °C에서 2시간 동안 undoped ZnO layer를 성장시켰다¹²⁾.

UHV-PLD법에 의한 시편제작 방법은 이전의 문헌과 같은 방법으로 준비하였다¹⁶⁾. 우선 undoped ZnO 증착은 5 N 순도의 ZnO 타겟으로 온도는 600 °C에서 40분간 증착하였고 O₂의 partial pressure는 35~350 mtorr로 조절하였다. Undoped ZnO layer 증착 후 700 °C에서 30분간 후열처리 하였다.

MBE와 PLD를 이용해 준비된 undoped ZnO 시편을 다시 Load-lock 챔버를 통해 주 챔버로 장착 시킨 후 그 위에 5 N 순도 As(1, 3 wt%) 함유한 ZnO 타겟을 증착하였다. 증착 조건은 600 °C에서 80분간 성장시켰다. O₂의 working pressure는 35~350 mtorr로 조절하고, 레이저 파워는 200 mJ를 유지시키면서 증착하였다.

광학적 특성은 He-Cd laser($\lambda = 325$ nm, 25 mW, 1k3202R-D Kimmon Elec Co.)를 사용하여 PL를 측정하였고, 결정학적 특성은 CuK α ($\lambda = 1.5418$, 40 kV, 20 mA, DMax-300 Rigaku Co.) X-선을 사용하여 θ -2 θ XRD 분석을 통해 관찰하였다. PA-MBE법과 UHV-PLD법을 이용한 undoped ZnO layer가 최종적으로 UHV-PLD를 이용한 As-doped ZnO layer 성장에 미세구조적으로 어떤 영향을 미치는지, 또 각 산소분압에 따라 어떻게 증착되는지를 알아보기 위해서는 FE-SEM(s-4200 Hitachi Co.)를 사용하여 각 시편의 표면 및 단면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

θ -2 θ XRD 측정결과(Fig. 1) 모든 조건에서 강한 (002)피크가 관찰되었으며 이로서 c-축 우선배향성을 관찰할 수 있다. 산소분압, 즉 증착압력이 낮아수록 (002)피크의 intensity가 상대적으로 낮게 측정됨을 알 수 있다. PL 측정을 통한 증착된 ZnO 박막의 광특성을 분석한 결과를 Fig. 2에 보여주고 있는데, 증착압력에 따른 모든 조건에서 378 nm의 밴드갭 근처의 Near

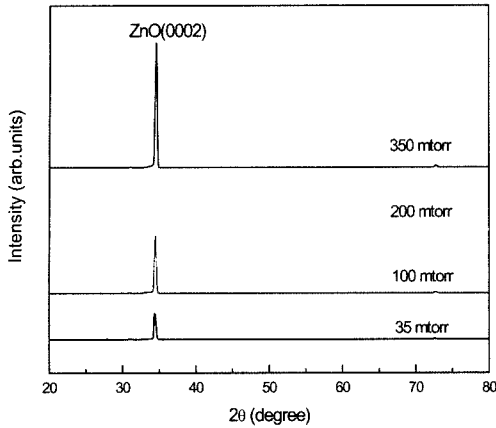


그림 1. 산소분압에 따른 undoped ZnO 버퍼층 위에 As(1wt%)-doped ZnO 박막의 X선 회절 패턴.
 Fig. 1. XRD patterns of the As(1wt%) doped ZnO thin films on the undoped ZnO buffer layer as a function of oxygen partial pressure.

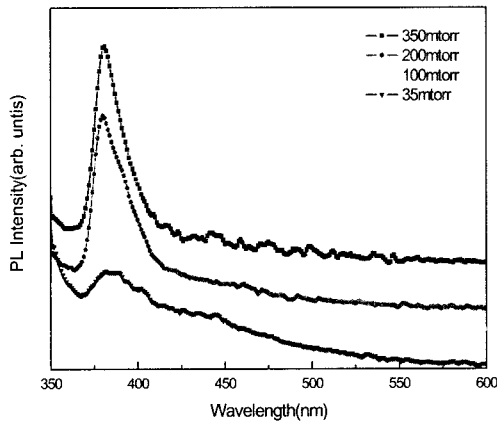


그림 2. 산소분압에 따른 undoped ZnO 버퍼층 위에 As(1wt%)-doped ZnO 박막의 PL 특성
 Fig. 2. PL spectra of the As(1wt%)-doped ZnO films on the undoped ZnO buffer layer by PLD as a function of oxygen partial pressure.

Band Edge(NBE)광방출이 측정되고 있다. 증착압력이 낮을수록 NBE 피크 강도 역시 낮음을 관찰할 수 있다. XRD와 PL 결과에서 알 수 있듯이 c-축 우선 배향성과 광특성은 일반적으로 알려진 바와 같이 증착시 산소분압이 350 mtorr일 때 우수한 성질을 나타내었다. 증착시 투입되는 산소량이 작으면, ZnO와 산소의 결합이 활성화 되지 않기 때문에 c-축 우선 배향성과 광특성은 상대적으로 떨어지는 것이다^[1,6].

증착시 산소분압이 ZnO의 미세구조에 미치는 영향에

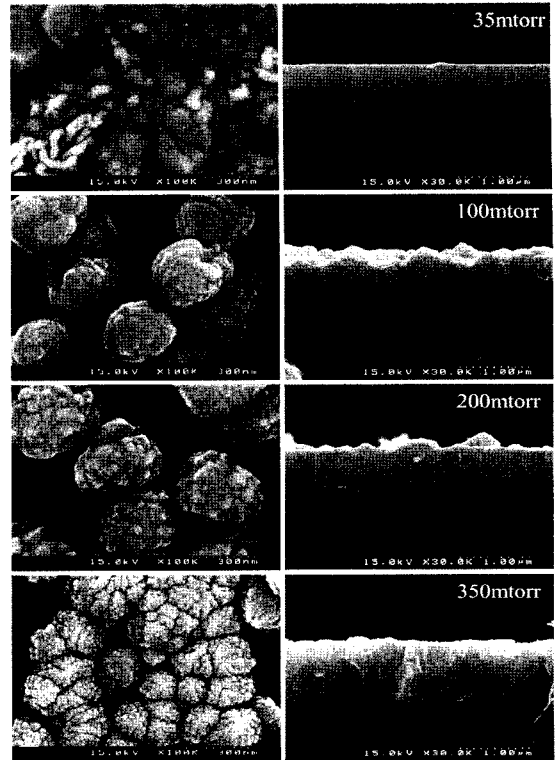


그림 3. MBE를 이용해 증착한 undoped ZnO 버퍼층 위에 PLD를 이용해 다시 증착한 As-doped(1wt%) ZnO의 FE-SEM의 표면 및 단면사진
 Fig. 3. SEM surface and cross-sectional images of the As-doped(1wt%) ZnO thin films re-deposited by PLD on the top of undoped ZnO buffer layer prepared by MBE.

대해 알아보기 위해 FE-SEM(field-emission scanning electron microscope) 관찰을 실시하였다. Fig. 3, 4는 MBE를 이용해 일차 증착한 undoped ZnO layer 위에 PLD를 이용하여 As-doped ZnO층을 증착한 것으로 이때의 O₂의 working pressure는 35, 100, 200, 350 mtorr이었다. 1 wt%의 As doping의 경우(Fig. 3) 산소분압이 35 mtorr일 때 증착된 막표면은 결정립들이 뭉치지 않고 크기는 다르나 비교적 넓은 bimodal한 분포로 관찰되었다. 그러나 산소분압이 증가함에 따라, cluster화된 결정립의 크기는 100-200 nm로 증가하고 각 cluster는 또 다른 30 nm 이하의 1차 미세결정립으로 구성됨을 알 수 있다. 단면에서는 산소분압이 증가하면서 조밀한 박막층이 형성되기보다는 불규칙하게 성장됨을 알 수 있고, 350 mtorr 조건에서는 결정립이 각각 columnar 형태로 성장함을 관찰 할 수 있다. As이 3 wt% doping 된 Fig. 4에서 보면 As dopant량이 증가하면서 표면에

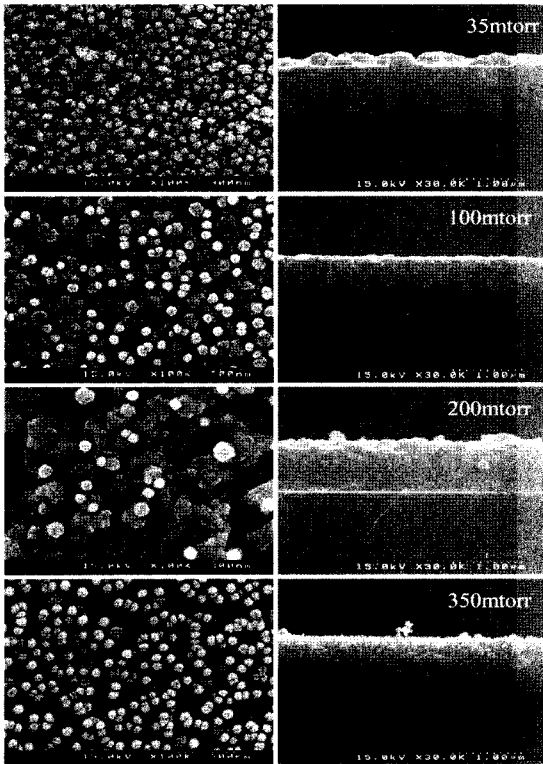


그림 4. MBE를 이용해 증착한 undoped ZnO 버퍼층 위에 PLD를 이용해 다시 증착한 As-doped(3wt%) ZnO의 FE-SEM의 표면 및 단면사진
 Fig. 4. SEM surface and cross-sectional images of the As-doped(3wt%) ZnO thin films re-deposited by PLD on the top of undoped ZnO buffer layer prepared by MBE.

서의 결정 cluster는 30-50 nm 정도로 작게 관찰됨을 알 수 있으나, 단면에서의 columnar 형태의 성장은 더 뚜렷해짐을 관찰할 수 있다.

Fig. 3과 4를 비교해보면, 즉 ZnO 박막성장시 O₂의 working pressure가 낮을 때에는 결정립 cluster는 상대적으로 크고 단면은 비교적 평탄한 구조로 형성됨을 알 수 있고, As dopant 량이 증가하면서 결정립 cluster는 작아지나, columnar 형태의 패턴이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 5와 6은 PLD를 이용해 증착한 undoped ZnO layer위에 PLD를 이용하여 As-doped ZnO 박막을 증착한 As dopant 함유량은 동일 조건인 1, 3 wt%이고 O₂의 working pressure는 35, 200, 350 mtorr이었다. Fig. 5에서는 산소분압이 낮을 때는 뚜렷하지는 않으나 커다란 형태의 결정립이 관찰되고 단면에서는 불규칙한 성장을 관찰된다. 또 산소분압이 증가하면서 결정립

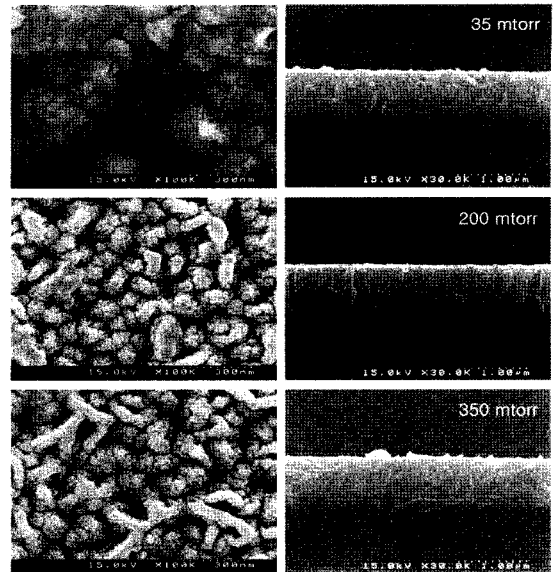


그림 5. PLD법을 이용해 증착한 undoped ZnO 버퍼층위에 성장된 As-doped(1wt%) ZnO 박막의 FE-SEM의 표면 및 단면사진
 Fig. 5. SEM surface and cross-sectional images of As-doped(1wt%) ZnO thin films on the undoped ZnO buffer layer by PLD method.

cluster의 크기가 100-200 nm로 증가하고, 결정립 cluster 속에 미세 결정립이 30 nm 이하로 성장됨이 관찰되었다. Fig. 6에서는 As dopant 함유량이 3 wt%로 증가하면서 표면에 30-50 nm의 육각형태의 c-axis 배향된 ZnO 결정들이 관찰되고 산소분압이 증가하면서 좀 더 뚜렷한 결정립이 관찰된다. 단면에서 보면 이 역시 columnar 형태로 성장이 더욱 뚜렷해진다. 버퍼층을 PLD법으로 성장시킨 As-doped ZnO 박막도 버퍼층을 MBE법으로 성장시킨 것과 유사한 양상을 나타내었지만 1 wt% As doping의 경우 생성된 결정립 cluster의 형태와 크기는 상당한 차이를 보인다. 또한 산소분압이 낮을 때는 표면의 결정립의 크기는 크면서 c-axis 배향된 2차 성장이 없는 박막형태로 증착됨을 알 수 있고, 산소분압이 높아짐에 따라 결정립 cluster가 커지면서 c-axis 배향성도 증가함을 알 수 있다. As-dopant 함유량이 증가하면 결정립은 미세해지면서 증착되는 형태가 columnar 형태로 이루어짐을 알 수 있다.

ZnO의 광특성, 전기적 특성만을 고려한 종전의 실험에서는 재현성있는 p-type의 ZnO를 제작한다하여도 미세구조와 박막에 조밀한 구조가 형성되지 않는다면 구동이 가능한 device 제작에 어려움이 뒤따를 것으로 결론을 지어, 본 연구에서는 플랫폼 양질의 ZnO 박막

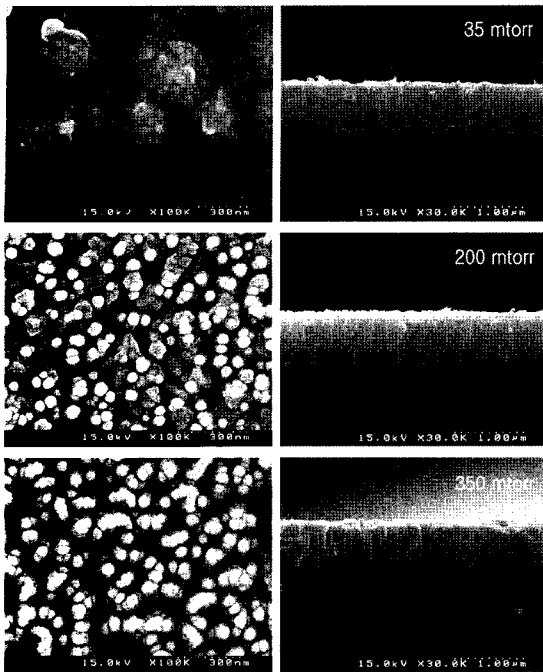


그림 6. PLD법을 이용해 증착한 undoped ZnO 버퍼층위에 성장된 As-doped(3wt%) ZnO 박막의 FE-SEM의 표면 및 단면사진

Fig. 6. SEM surface and cross-sectional images of As-doped(3wt%) ZnO thin films on the undoped ZnO buffer layer by PLD method.

증착을 위한 실험조건에 중점을 둔 결과 MBE를 이용해 undoped ZnO를 증착했을 때는 아주 플랫폼한 박막형태의 ZnO 버퍼층위에 As doped ZnO가 박막형태로 이루어짐을 관찰할 수 있었다. O₂ working pressure가 35 mtorr에서 PL 특성은 상대적으로 떨어졌으나 비교적 균질한 미세구조를 얻을 수 있었으며, As 함유량이 1 wt%일때가 3 wt%에 비하여 보다 양호한 박막형태를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 (0001)면 사파이어 기판위에 UHV-PLD법과 MBE법으로 undoped n형 ZnO를 각각 증착하였다. n형 ZnO박막 위에 As가 doping된 ZnO 박막의 각 층과 산소분압이 표면형상 및 결정성에 미치는 영향과 박막의 특성을 조사한 결과 undoped ZnO층에서 산소분압에 따라 성장된 미세구조는 성장방법에 관계없이 산소분압이 낮을수록 안정된 박막층을 형성하였고, PLD법으로 증착한 버퍼층이 MBE법으로 증착

한 것보다 양호한 박막 형태로 증착됨을 확인 할 수 있었다. 또한 p형 doping첨가물인 As는 함유량이 증가하면서 ZnO박막의 결정이 columnar 형태로 성장됨을 볼 수 있었다.

중전의 실험에서는 산소분압이 200-350 mtorr 범위에서 많이 행해지고 있었으나, ZnO의 플랫폼한 양질의 박막을 얻기 위해서는 산소분압을 낮추고 오랜시간 증착 하는 방법이 바람직한 것으로 판단된다. 또한 p-type doping원소들의 함유량도 p-type특성향상을 위해서는 그 함유량을 높이는 것만을 고려하기보다는 낮은 dopant 함유량으로도 양질의 박막을 제작 할 수 있도록 재료설계를 할 필요가 있으며, ZnO 반도체소자의 p-type 특성을 향상시키기 위해서는 후열처리(annealing)를 통한 제조공정 개선이 요구된다.

참고 문헌

- [1] Y. H. Leung and A. B. Djuricic, "Changing the shape of ZnO nanostructures by controlling Zn vapor release: from tetrapod to bone-like nanorods", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 385, pp. 155-159, 2004.
- [2] X. L. Hu, Y. J. Znu, and S. W. Wang, "Sonochemical and microwave-assisted synthesis of linked single-crystalline ZnO rods", *Materials Chem. Phys.*, vol. 88, pp. 421-426, 2004.
- [3] Y. Dai, Y. Zhang, and Z. L. Wang, "The octa-twin tetraleg ZnO nanostructures", *Solid State Commun.*, vol. 126, pp. 629-633, 2003.
- [4] J. D. Albrecht, P. P. Ruden, and S. Limpijumng, "High field electron transport properties of bulk ZnO", *J. Appl. Phys.*, vol. 86, pp. 6864-6867, 1998.
- [5] Y. W. Zhu, H. Z. Zhang, X. C. Sun, S. Q. Feng, J. Xu, and Q. Zhao, "Efficient field emission from ZnO nanoneedle arrays", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, pp. 144-146, 2003.
- [6] V. Craciun, J. Geretovsky, I. W. Boyd, J. Elders, and J. G. E. Gardeniers, "Growth of ZnO thin films on GaAs by pulsed laser deposition", *Thin Solid Films*, vol. 259, pp. 1-4, 1995.
- [7] Q. P. Wang, D. H. Zhang, Z. Y. Xue, and X. J. Zhang, "Mechanisms of green emission from ZnO films prepared by RF-magnetron sputtering", *Optical Materials*, vol. 26, pp. 23-26, 2004.
- [8] K. Iwata, P. Fons, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, K. Nakahara, T. Tanabe, and H. Takasu, "ZnO growth on Si by radical source MBE", *J. Cryst. Growth*, vol. 214, pp. 50-54, 2000.
- [9] M. C. Jeong, B. Y. Oh, W. Lee, and J. M. Myoung, "Comparative study on the growth characteristics of

ZnO nanowires and thin films by metallorganic chemical vapor deposition (MOCVD)", *J. Cryst. Growth*, vol. 268, pp. 149-154, 2004.

- [10] R. Tena-Zaera, M. C. Martinez-Tomas, and S. Hsani, "Study of the ZnO crystal growth by vapour transport methods", *J. Cryst. Growth*, vol. 270, pp. 711-721, 2004.
- [11] B. J. Jin, S. H. Bae, S. Y. Lee, and S. Im, "Effects of native defects on optical and electrical properties of ZnO prepared by pulse laser deposition", *Mater. Sci. Eng.*, vol. B71, pp. 301-305, 2000.
- [12] Y. S. Jung, Oleg Kononenko, J. S. Kim, and W. K. Choi, "Two-dimensional growth of ZnO epitaxial films on c-Al₂O₃ (0001) substrates with optimized growth temperature and low-temperature buffer layer by plasma-assisted molecular beam epitaxy", *J. Crystal. Growth*, vol. 274, pp. 418-423, 2005.
- [13] D. C. Look, "Electrical and optical properties of p-type ZnO", *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 20. pp. s55-s61. 2005.
- [14] Y. R. Ryu and T. S. Lee, "Properties of arsenic-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83. no. 1, pp. 87-89, 2003.
- [15] D. C. Look and B. Claflin, "P-type doping and devices based on ZnO", *Phys. Stat. Sol.*, vol. 241, No. 3. pp. 624-630. 2004.
- [16] H.-C. Lee, K.-B. Shim, and Y.-J. Oh, "Characteristics of As-doped ZnO thin films with various buffer layer temperatures prepared by PLD method", *J. Sensors Soc.*, vol. 15, no. 2, pp. 01-06, 2006.

이 흥 찬



- 2003년 밀양대학교 재료공학과(공학사)
- 2006년 한양대학교 세라믹공학과 (공학석사)
- 2003년~현재 한국과학기술연구원 박막재료연구센터 학생연구원
- 주관심분야 : LED용 ZnO 박막, 광센서

최 원 국



- 1984년 연세대학교 물리학과(이학사)
- 1986년 연세대학교 물리학과(이학석사)
- 1993년 연세대학교 물리학과(이학박사)
- 1994년 University of Oregon, Post-doc
- 1995년 KIST 재료연구부 Post-doc
- 1996년~현재 KIST 박막재료연구센터 책임연구원
- 주관심분야 : p-type ZnO 박막, surface modification

심 광 보



- 1983년 한양대학교 무기재료공학과 (공학사)
- 1985년 한양대학교 무기재료공학과 (공학석사)
- 1994년 영국 Brunel university 재료공학과(공학박사)
- 1995년~1997년 한양대학교 부속 세라믹소재 연구소 Post. Doc.
- 1997년~현재 한양대학교 응용화학공학부 세라믹공학과 부교수
- 2003년~현재 한양대학교 부속 세라믹소재 연구소장
- 주관심분야 : 전자세라믹 재료 구조 분석 및 나노구조 제어

오 영 제



- 1977년 연세대학교 세라믹공학과(공학사)
- 1979년 연세대학교 세라믹공학과 (공학석사)
- 1987년 연세대학교 세라믹공학과 (공학박사)
- 1988년~1989년 미국 일리노이즈 대학 (Urbana-Champaign) 포스트닥
- 1982년~현재 KIST 재료연구부 책임연구원
- 2000년 KIST 신산업창업보육센터장
- 2002년 Academician, International Academy of Engineering
- 주관심분야 : 화학센서, 광센서 및 기능성 나노재료