

# rf 마그네트론 스퍼터링법으로 Si 기판위에 증착한 ZnO 박막의 결정성과 photoluminescence 특성에 대한 Zn 완충층 두께의 영향

조용준 · 박안나 · 이종무<sup>†</sup>  
인하대학교 금속공학부

## Effects of ZnO Buffer Layer Thickness on the Crystallinity and Photoluminescence Properties of Rf Magnetron Sputter-deposited ZnO Thin Films

Y. J. Cho, Anna Park and Chongmu Lee<sup>†</sup>

Department of Material Science & Engineering, Inha University, 253 Yonghyeon-dong, Incheon 402-751, Korea

(2006년 6월 1일 접수, 2006년 7월 12일 최종수정본 접수)

**Abstract** Highly c-axis oriented ZnO thin films were grown on Si(100) substrates with Zn buffer layers. Effects of the Zn buffer layer thickness on the structural and optical qualities of ZnO thin films were investigated using X-ray diffraction (XRD), photoluminescence (PL) and Atomic force microscopy (AFM) analysis techniques. It was confirmed that the quality of a ZnO thin film deposited by rf magnetron sputtering was substantially improved by using a Zn buffer layer. The highest ZnO film quality was obtained with a Zn buffer layer 110 nm thick. The surface roughness of the ZnO thin film increases as the Zn buffer layer thickness increases.

**Keywords** ZnO, Zn buffer layer, rf magnetron sputtering, XRD, PL, AFM.

### 1. 서 론

ZnO는 발광다이오드(LED), 레이저다이오드(LD), 광검출기, 태양전지, 디스플레이, 가스센서, 배터스티 및 표면탄성파(SAW) 공명장치<sup>1)</sup>와 같은 광전자 및 전자분야에서의 응용 가능성 때문에 최근 집중적으로 연구되고 있다. 이러한 연구들에서 ZnO 박막은 주로 사파이어 기판 상에서 성장되어 왔다. 그러나 사파이어는 전기적으로 절연체에 해당하므로 성장되는 결정이 발광소자에 응용되는 경우 특히 소자 제작이 복잡해 진다. 사파이어 기판 대신 Si 기판 상에서 ZnO층을 성장 시키면 이런 문제가 해결될 뿐만 아니라 Si 단결정 기판이 사파이어 단결정 기판에 비해 불워도 훨씬 더 우수하고 가격도 더 저렴하므로 더욱 유리하다. 현재 ZnO 단결정 기판이 시판되고 있고, 전기적으로 전도성을 갖고 있으나, 아직 불워가 떨어지고 가격도 엄청 비싸다. 물론 앞으로 불워도 개선되고 가격도 차츰 떨어지겠지만, Si 단결정에 비하면 모든 면에서 떨어지고, 고품위의 단결정 기판이 시판되기까지는 앞으로 많은 시일이 걸릴 것이다. 또한 고품위의 ZnO 단결정 기판이 시판된다 하더라도 ZnO와 Si

를 동시에 사용하여 제작하는 monolithic 소자를 제조하기 위해서는 여전히 ZnO 에피성장에 관한 연구가 필요하다. 그럼에도 불구하고, ZnO와 Si의 계면에 존재하는 자연산화막 때문에 Si 기판 상에 고품위의 ZnO 에피층을 직접 성장시키는 것은 쉽지 않다. 그러므로 ZnO의 성장 초기 단계에서 Si 기판이 산화되는 것을 방지하는 것이 대단히 중요하다. Si기판이 산화되는 것을 막고 그 위에서 성장되는 ZnO층의 결정질을 개선하기 위하여 Kawamoto 등은 Si 기판에 먼저 Zn 층을 증착한 데 이어 그것을 산화시키는 방법을 시도한 바 있다. 그 결과 우수한 PL 특성을 얻을 수 있었지만, Si(111) 표본 상의 주축을 따라 고밀도의 미세한 균열들이 발생하였다고 한다. 이것은 ZnO와 Si간의 열팽창계수의 차에서 오는 열응력에 기인한 것으로 보인다. 따라서 ZnO와 Si간의 열팽창계수의 차와 격자 부정합을 줄이기 위한 대책이 강구되어야 한다. 헤테로에피택시에서 에피층과 기판 간의 열팽창계수와 격자 부정합의 차이에서 오는 strain을 방지하기 위한 대책으로는 완충층(buffer layer)의 도입, 유연한 기판(compliant substrate)의 사용, 계면 활성제의 사용, 에피택시 후의 어닐링 처리 등의 테크닉이 알려져 있다. 이 중에서 유연한 기판의 원리는 다음과 같다: 에피층에 의하여 기판에 가해지는 stress는 기판에 의하여 에피층에

<sup>†</sup>E-Mail : cmllee@inha.ac.kr

가해지는 stress에 비례한다. 또한 이 두 stress의 비는 에피층과 기판 간의 두께의 비에 비례한다. Si 웨이퍼를 그대로 기판으로 사용할 경우 기판이 에피층보다 훨씬 더 두껍기 때문에 기판에서의 미소한 strain은 무시할 수 있다. 그러나 기판의 두께를 10 nm 이하로 얇게 만들어 주면, 그 위의 격자 부정합인 에피층을 성장시킬 때 그 얇은 기판이 탄성적으로 잘 변형되기 때문에 소성변형에 의하여 dislocation과 같은 결함의 생성이 억제된다. 한편, 계면활성제의 원리는 다음과 같다: Si 기판 위에 Ge 에피층을 성장시킬 때 단원자층의 As를 계면활성제로 사용하면 surface roughening 이나 dislocation과 같은 결함의 생성 없이 임계두께인 6원자층보다 훨씬 더 두껍게 Ge에피층을 성공적으로 성장시킬 수 있는 것으로 보고된 바 있다. As 계면활성제는 기판표면에 표류하면서 기판과 에피층 양쪽에 모두 잘 흡착되어 양쪽의 표면에너지를 충분히 낮출 뿐만 아니라 성장상에서 원자들이 이동하는 것을 억제하고 island 형성을 방해하는 효과를 나타낸다. 그리고 후 어닐링 처리는 strain relaxation 과정에서 생성된 dislocation, twinning, low angle boundary 등의 결정학적 결함들을 제거하는 데에 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 이 중에서 유연한 기판의 경우 Si 웨이퍼 표면부에 Si (60 nm정도)/SiO<sub>2</sub>(300 nm정도)/Si 기판의 이른바 SOI구조를 제작해 주어야 하고, 또 그 층들의 두께를 정확히 제어하지 않으면 안 되는데, 그것이 실제로 쉽지 않다. 또한 계면 활성제의 경우 Si 기판상에서 ZnO를 에피성장시킬 경우 계면 활성제 재료로 무엇이 적합한지 잘 알려져 있지 않으므로 많은 재료를 시도해야 하는 어려운 점이 있다. 따라서 본 연구에서는 완충층과 후 어닐링처리 기술을 시도 하였다.<sup>2)</sup> Zn,<sup>3)</sup> ZnS,<sup>4)</sup> MgO,<sup>5)</sup> ZnO<sup>6)</sup> 및 SiO<sub>2</sub>,<sup>7)</sup> GaN,<sup>8)</sup> GaF<sub>2</sub><sup>9)</sup>와 같은 여러 재료들이 Si 기판 상에 성장시키는 ZnO 에피층의 품질을 향상시키기 위해 완충층으로 시도된 바 있다. 그러나, 실제 소자 제작에 사용될 수 있을 정도의 고품위를 갖춘 ZnO 박막을 얻기 위해서는 보다 많은 노력이 필요하다. 이 논문에서 우리는 Zn 완충층의 두께가 rf 마그네트론 스퍼터링에 의해 성장한 ZnO 박막의 결정성, 표면 거칠기 및 광학적 특성에 끼치는 효과에 관하여 조사하였다.

## 2. 실험 방법

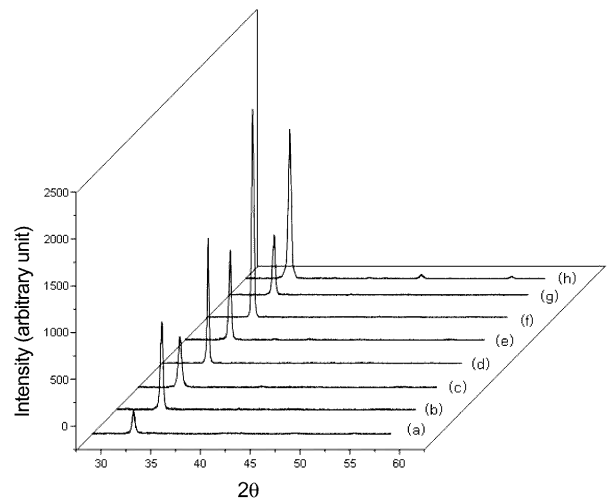
Zn 완충층 및 ZnO 박막을 Si(100) 기판상에 rf 마그네트론 스퍼터링법에 의하여 연속적으로 증착하였다. 이때 Ar 가스 유속은 20 sccm이었다. Zn 완충층 및 ZnO 박막 증착의 경우 모두 스퍼터링 공정조건으로 chamber 압력, 스퍼터 파워, 기판 온도 및 Ar가스 유속을 각각  $5 \times 10^{-2}$  torr, 30 W, 150°C 및 20 sccm로 하였다. Zn 완

충층의 두께는 증착시간을 7분, 8.5분 및 10분과 같이 변화시킴으로써 조절하였다. 스퍼터 증착을 마친 박막을 700°C의 산소 분위기에서 1시간 동안 어닐링 처리 하였다. ZnO 박막의 결정성, 광학적 특성 및 표면 거칠기를 조사하기 위해 X선 회절(XRD), photoluminescence(PL) 및 원자현미경(AFM) 분석을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Zn 완충층 두께가 서로 다른, 어닐링 처리를 했거나 하지 않은 ZnO/Zn/Si(100) 샘플들의  $\theta$ -2 $\theta$ X선 회절 스펙트럼을 나타낸다. 강한 ZnO(002) 회절피크를 비롯하여 몇 개의 미소한 피크가 각 샘플에서 관찰되었는데, 그것은 ZnO 박막이 모두 c-축 우선 배향성을 갖고 성장했다는 사실을 나타내는 것이다. 그러나 어닐링 처리를 했음에도 불구하고 epitaxial 성장이 아니라 다결정 구조로 성장한 것으로 생각된다. 두께 110 nm의 Zn 완충층 샘플의 (002) 반사 강도는 다른 어떤 샘플의 반사 강도보다 더 강하다. Fig. 1에 보인 Zn 완충층 두께가 다른 어닐링 전후의 ZnO/Zn/Si(100) 샘플에 대한 XRD 스펙트럼으로부터 (002) 회절피크의 반가폭(FWHMs)을 Table 1에 나타내었다.

두께 110 nm의 Zn 완충층의 경우는 어닐링 전과 후의 ZnO 박막 모두에서 가장 작은 FWHM를 나타내었다. 이러한 FWHM 측정결과는 (002) 반사 강도의 결과



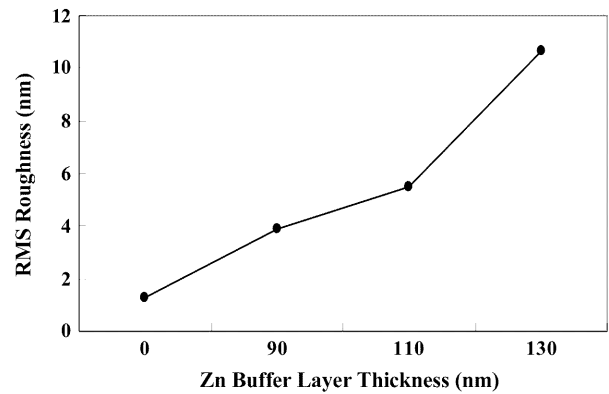
**Fig. 1.** X-ray diffraction spectra of as-deposited and annealed ZnO thin films grown on Si substrates with buffer layers of different thicknesses. (a) as-deposited, without a Zn buffer layer, (b) annealed, without a Zn buffer layer, (c) as-deposited, with a Zn buffer layer 90nm thick, (d) annealed, with a Zn buffer layer 90 nm thick, (e) as-deposited, with a Zn buffer layer 110 nm thick, (f) annealed, with a Zn buffer layer 110 nm thick, (g) as-deposited, with a Zn buffer layer 130 nm thick and (h) annealed, with a Zn buffer layer 130 nm thick

**Table 1.** The FWHMs of the (002) diffraction peaks for ZnO thin films grown with Zn buffer layers of different thicknesses on Si (100) substrates

Sample	Zn buffer layer thickness (nm)	As- deposited or annealed	FWHM
A	0	As-dep.	0.30
B	0	Annealed	0.25
C	90	As-dep.	0.36
D	90	Annealed	0.25
E	110	As-dep.	0.27
F	110	Annealed	0.24
G	130	As-dep.	0.36
H	130	Annealed	0.31

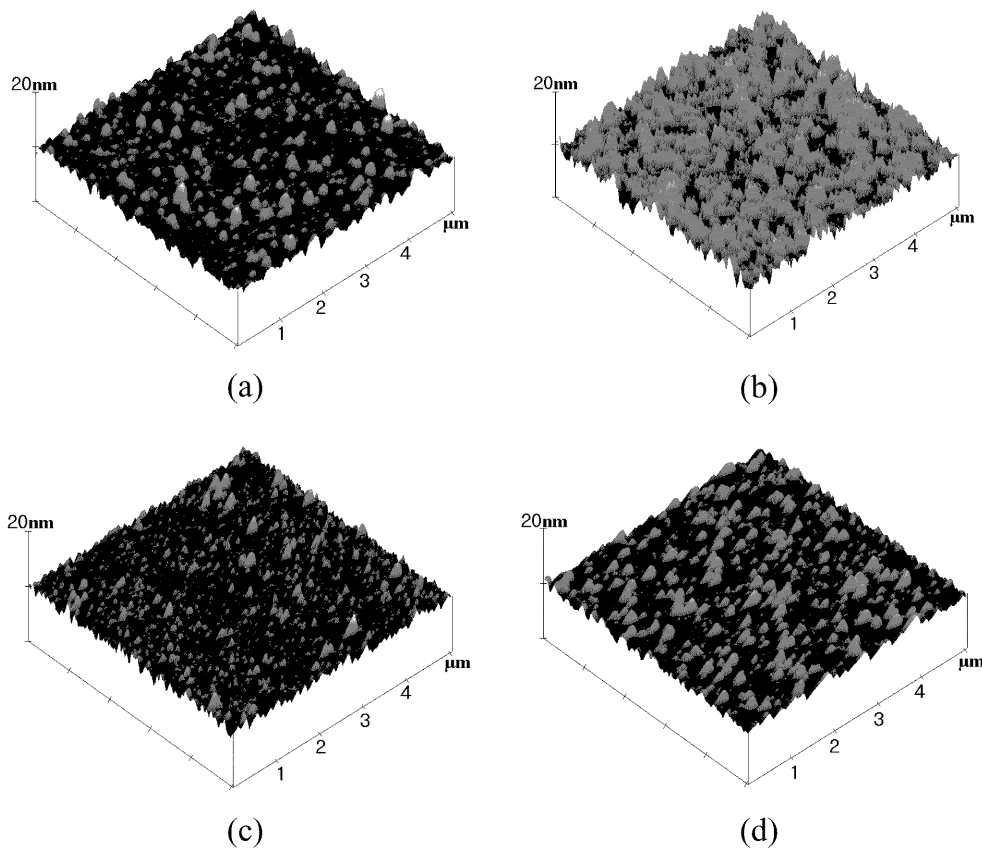
와 같은 변화 경향을 나타낸다. 즉, 어닐링 처리를 함에 따라 반사 강도는 증가하고 FWHM은 현저하게 감소한다는 점을 알 수 있는데, 이것은 ZnO 박막의 결정성이 어닐링에 의해서 본질적으로 됨을 의미한다. Fig. 2(a)-(d)는 어닐링 처리한 서로 다른 두께의 Zn buffer layer ZnO/Zn/Si(100) 샘플들의 AFM 이미지를 나타낸 것이다.

Fig. 2(a)-(d)로 부터 측정된 샘플들의 RMS 표면거칠



**Fig. 3.** Dependence of the RMS surface roughness of the ZnO thin film on the Zn buffer layer thickness.

기를 Fig. 3에 Zn 완충층의 두께의 함수로 나타내었다. Fig. 3으로부터 ZnO/Zn/Si(100) 샘플의 표면거칠기는 Zn 완충층의 두께를 증가시키에 따라 증가하는 경향이 있음을 알 수 있는데, 이것은 ZnO 박막의 표면 거칠기가 Zn 층의 표면 거칠기와 강하게 연관되어 있다는 것을 의미한다. 그러므로 매끄러운 ZnO 박막 표면을 얻기 위해서는 Zn 완충층의 두께가 너무 두꺼우면 안된다. Zn층 두



**Fig. 2.** AFM images of annealed ZnO/Zn/Si (100) samples with Zn buffer layers. (a) 0 nm, (b) 90 nm, (c) 110 nm and (d) 130 nm thick.

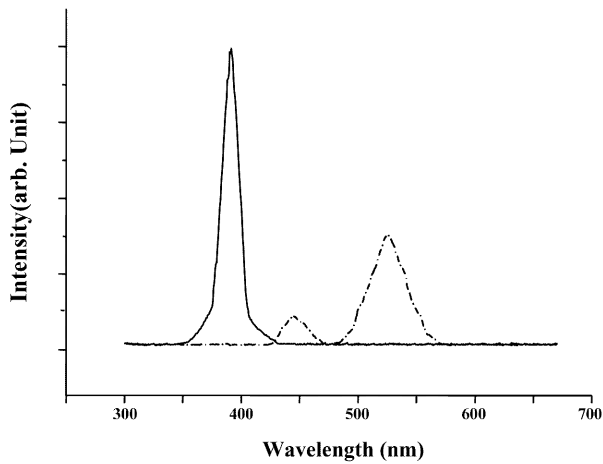


Fig. 4. PL spectra for ZnO thin films with and without a Zn buffer layer.

께가 110 nm인 ZnO/Zn/Si(100) 샘플의 RMS 표면 거칠기는 5.47 nm였다.

Fig. 4는 어닐링처리를 한 ZnO/Zn/Si (100) 샘플과 완충층이 없이 어닐링처리를 한 ZnO/Si(100) 샘플에 대한 상온 photoluminescence(PL) 스펙트럼을 나타낸다. 완충층이 없는 샘플에서는 강한 green band emission (520 nm) 및 약한 blue band emission (430-460 nm)이 나타난 반면, Zn 완충층이 있는 샘플에서는 강한 자외선의 band emission (390 nm)이 나타났다. ZnO 박막의 green band emission은 단독으로 이온화된 산소 vacancies<sup>10</sup>로부터 기인한다는 것이 보고된 바 있다. 따라서 자외선 emission의 존재는 Zn 완충층을 사용함으로써 ZnO 박막의 결정성이 향상되었음을 나타내는 증거임에 틀림없다. 이전에 언급했듯이 ZnO층과 Si 기판 사이에 비정질 SiO<sub>2</sub>가 형성되는 문제와 격자불일치도가 크다는 문제 때문에 Si 기판상에 ZnO 박막을 직접 에피성장 시키는 것은 어렵다. Zn 완충층을 사용함으로써 ZnO 박막의 결정성을 본질적으로 개선시킬 수 있는 이유는 다음과 같다. Zn는 격자상수가  $a=2.665 \text{ \AA}$ ,  $c=4.95 \text{ \AA}$ 인 hexagonal closed-packed (hcp) 구조를 갖고 있다. ZnO 역시 격자상수가  $a=3.252 \text{ \AA}$ ,  $c=5.213 \text{ \AA}$ 인 hcp 구조를 가지고 있다. 한편, Si는 격자

상수가  $a=5.430 \text{ \AA}$ 인 다이아몬드 구조를 가지고 있다. 따라서 Zn와 ZnO 박막이 ZnO(0001)//Zn(1010)//Si(100)의 형태로 Si(100) 기판상에서 성장한다고 했을 때, Zn와 Si의 격자부정합도는 Si[010] 방향으로 1.7%, Si[001] 방향으로 9.7%이고, Zn와 ZnO 사이의 격자부정합도는 Zn[1210] 방향으로 5.4%, Zn[0001] 방향으로 1.5%인데, 이것은 ZnO(0001)과 Si(100)[3]의 사이의 격자부정합도보다 훨씬 더 적은 것이다.

#### 4. 결 론

Zn 완충층을 사용함으로써 rf 마그네트론 스퍼터링법으로 증착한 ZnO 박막의 결정성이, 본질적으로 개선됨을 XRD와 PL의 분석에 의하여 확인하였다. 그러나 ZnO 박막의 표면 거칠기는 Zn 완충층 두께를 증가시킴에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 품질이 가장 우수한 ZnO 박막은 Zn 완충층의 두께가 110 nm일 때 얻어졌고 그때의 ZnO 박막의 표면 거칠기는 5.47 nm였다.

#### 참 고 문 헌

1. Z. Ji, C. Yang, K. Liu and Z. Ye, *J. Cryst. Growth*, **253**, 239 (2003).
2. J. H. Choi, H. Tabata and T. Kawai, *J. Cryst. Growth*, **266**, 493 (2001).
3. Z. Fu, B. Lin, G. Liao and Z. Wu, *J. Cryst. Growth*, **193**, 316 (1998).
4. A. Miyake, H. Kominami, H. Tatsuoka, H. Kuwabara, Y. Nakanishi and Y. Hatamka, *Jpn. J. Appl. Phys., part2*, **39**, L1186 (2000).
5. M. Fujita, N. Kawamoto, M. Sasajima and Y. Horikoshi, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **22**, 1484 (2004).
6. H. J. Ko, T. Chen, S. K. Hong and T. Yao, *J. Cryst. Growth*, **209**, 816 (2000).
7. T. Frank and J. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 1108 (1983).
8. S. K. Hong, H. J. Ko, Y. Chen, T. Hanada and T. Yao, *J. Vac. Sci. Technol.* **B18**, 2313 (2000).
9. H. J. Ko, Y. F. Chen, J. M. Ko, T. Hanada, Z. Zhu, T. Fukuda and T. Yao, *J. Cryst. Growth*, **207**, 87 (1999).
10. M. Liu, A. H. Kitai and P. Mascher, *J. Luminescence*, **54**, 35 (1992).