

사파이어 기판 위에 증착된 ZnO 박막의 기판온도와 산소 가스량에 따른 특성

Effect of Variation of Substrate Temperature and Oxygen Gas Flow of the ZnO Thin Films Deposited on Sapphire

김재홍^{1,a}, 이 천¹
(Jae-Hong Kim^{1,a} and Cheon Lee¹)

Abstract

ZnO thin films on (001) Al₂O₃ substrates have been deposited by pulsed laser deposition(PLD) technique using an Nd:YAG laser with a wavelength of 266 nm. The influence of the deposition parameters, such as oxygen gas flow, substrate temperature and laser energy density variation on the properties of the grown film, was studied. The experiments were performed for substrate temperatures in the range of 300~450 °C and oxygen gas flow rate of 100~900 sccm. We investigated the structural and optical properties of ZnO thin films using X-ray diffraction(XRD) and photoluminescence(PL).

Key Words : Pulsed laser deposition(PLD), XRD, PL

1. 서 론

ZnO는 II-VI족 n형 반도체로 GaN와 같은 육방 정계 울자이트(Wurzite) 결정구조($a = 3.2495 \text{ \AA}$, $c = 5.2069 \text{ \AA}$)이며 실온에서 에너지 갭이 대략 3.37 eV이다[1]. 그리고 ZnO는 광대역의 여기자 결합에너지 60 meV를 가지고, 2248 K의 높은 녹는점을 지닌다[2]. ZnO 박막은 압전 트랜스듀서, 광도파로, 가스검출 센서, 발광 다이오드, 레이저 다이오드 등 방대한 응용범위를 가지고 있으며 여러 분야에서 그 응용 가능성이 기대되는 소재이다[3]. ZnO는 sapphire와 GaAs 그리고 Si 등의 기판 위에 증착하는 경우가 일반적이다[4]. GaAs 위에 증착한 ZnO 박막의 경우에는 열팽창계수가 잘 맞지 않으므로, 에피택셜한 박막의 성장이 어렵다[5]. 실리콘은 큐빅 다이아몬드 구조이며, ZnO와 다른 격자상수($a = 5.4301 \text{ \AA}$)를 가져 격자결합을 나타낸다[6]. 본 논문에서는 ZnO 박막을 증착하기 위해 사파이어

기판을 사용하였다. ZnO는 육방정계의 구조를 갖고 있어 격자 상수차이에도 불구하고 같은 육방정계의 구조를 가지는 사파이어 기판위에 증착한 연구가 활발히 진행되고 있다[7]. ZnO 박막을 형성하는 방법으로는 펄스 레이저 증착, 화학 증기 증착, MBE, sol-gel 증착, RF 마그네트론 스퍼터링 등의 방법이 있다. 이중 펄스 레이저 증착법은 펄스 루비 레이저가 발명된 후 1965년에 처음으로 보고 되었다[8]. 오늘날 펄스 레이저 증착법은 낮은 증착온도와 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 보고가 있다[9].

본 연구에서는 펄스 레이저 증착법으로 기판온도와 산소 가스량 변화에 따른 ZnO 박막의 구조적, 광학적 특성에 대하여 연구하였다.

1. 인하대학교 전기공학과

(인천시 남구 용현동 253)

a. Corresponding Author : kjhong2002@empal.com

접수일자 : 2005. 1. 4

1차 심사 : 2005. 3. 8

심사완료 : 2005. 5. 25

2. 실험

본 실험에서 사용된 ZnO 박막의 형성방법은 신소재 연구에 각광 받는 펄스 레이저 증착법을 사

용하였다. 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 갖는 Nd:YAG 레이저의 4고조파($\lambda = 266$ nm) 성분을 사용하여 타겟에 조사하였다. 박막 증착을 위한 타겟으로는 지름 1 inch 순도 99.99 %의 ZnO 타겟을 사용하였고, 기판으로는 0.5 cm \times 0.5 cm 크기의 (001) 사파이어 기판을 사용하였다. 타겟과 기판과의 거리는 4 cm이고, 증착동안에 레이저 펄스가 연속적으로 타겟의 새로운 면에 조사 되도록 하기 위하여 타겟 홀더를 회전하였다. 레이저 밀도는 0.2 J/cm² 이었다. 증착 전에 사파이어 기판은 아세톤과 메탄올 순으로 10 분 동안 유기물을 제거하기 위해 초음파 세척을 한 후 질소가스로 건조 시켰다. 위와 같은 증착 시스템에서 기판온도를 300 $^{\circ}$ C에서 500 $^{\circ}$ C까지 변화시켜 실험을 하여 최적의 증착온도를 결정하였으며, 분위기 산소 가스량은 100 sccm에서 900 sccm 까지 변화시켜 일정한 기판온도에서 최적의 분위기 산소 가스량을 결정하였다. 실험을 통해 사파이어 기판 위에 형성된 ZnO 박막의 구조적 특성은 X-Ray Diffractometer (XRD)로 분석하였고, 박막 광학적 특성은 Photoluminescence(PL) 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

그림 1의 XRD 스펙트럼에서 보는 바와 같이 400 $^{\circ}$ C에서 (001) 사파이어 기판위에 증착시킨 ZnO 박막은 ZnO (101), Zn (100), Al₂O₃ (004) 다양한 방향성을 갖는 hexagonal wurtzite 구조를 나타내고 있다. 이는 그림 2에서 보여지는 SEM 사진으로 분명하게 알 수 있다. 특히 산소결핍과 관계가 있는 (101) ZnO 피크는 (002) ZnO 피크 근처에서 나타났으며, 이는 성장된 박막이 많은 산소결핍을 가지고 있음을 암시한다[10]. 기판온도 400 $^{\circ}$ C 이하에서 성장한 ZnO 박막에서는 가시적인 Al₂O₃ (004) 피크를 관찰할 수 없었는데, 이는 400 $^{\circ}$ C에서 성장시킨 ZnO 박막이 다른 박막들에 비해서 더욱 조밀하다는 것을 암시한다. 기판온도의 박막 성장에 대한 영향은 다음과 같이 요약할 수 있다. 기판온도의 증가는 표면에서 아연분자와 산소분자가 화학양론적 결합하기에 필요한 에너지를 열에너지의 형태로 제공하며, 따라서 형성되는 ZnO 박막의 조성은 고온에서 조성비가 잘 맞게

된다. 본 연구에서 제작된 ZnO 박막은 ZnO와 사파이어 기판과의 격자상수의 차이 때문에 박막과 기판의 계면에 상당한 스트레스를 야기하여 에피택셜 ZnO 박막을 성장시킬 수 없었으나, 적절한 기판온도를 400 $^{\circ}$ C로 제안한다. 이는 기판온도 400 $^{\circ}$ C 이상 증가 시킬 경우 ZnO 박막의 결정성은 산소와 결합하는 아연의 양이 증가하더라도 녹는점이 693 K인 아연의 양이 많아지게 되므로 감소한다는 보고에 근거한다[11].

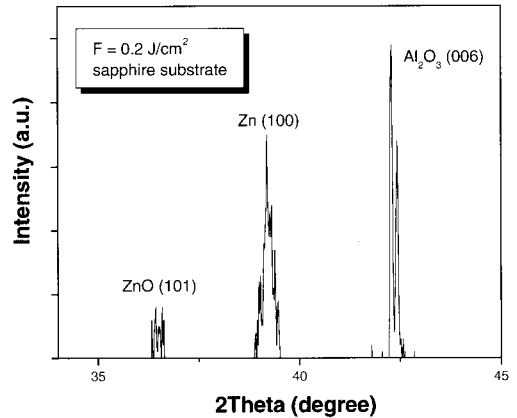


그림 1. 기판온도 400 $^{\circ}$ C에서 사파이어 기판 위에 증착한 ZnO 박막의 XRD 결과.

Fig. 1. XRD spectra obtained from ZnO films deposited on sapphire substrate at the substrate temperature of 400 $^{\circ}$ C.

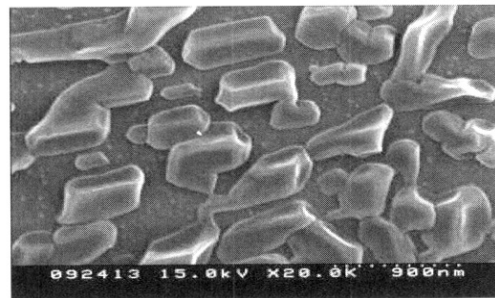


그림 2. 기판온도 400 $^{\circ}$ C에서 사파이어 기판 위에 증착된 ZnO 박막의 SEM 사진.

Fig. 2. SEM image of ZnO thin film deposited on sapphire substrate at the substrate temperature of 400 $^{\circ}$ C.

그림 3은 고정된 기판온도 400 °C에서 진공 챔버내의 산소 가스량의 변화에 따른 ZnO 박막의 구조적 특징을 보여주는 XRD 스펙트럼이다. 모든 ZnO 박막은 산소 가스량이 증가함에 따라 산소결핍을 나타내는 ZnO (101) 피크가 감소하였고 Zn (100)와 Zn (101) 피크는 다소 증가하였다. 산소 가스량이 500 sccm 되었을 때, 0.7305(deg.)의 반치폭의 값을 갖는 (002) ZnO 피크가 나타났고, 산소 가스량 700 sccm에서 증착된 박막의 경우 반치폭의 값은 0.774(deg.)로 박막의 결정성 감소가 나타났다. 낮은 산소 가스량에서 증착된 ZnO 박막의 경우 산소 가스량이 증가함 따라 결정성 향상은 레이저 빔에 분위기 산소가스에서 생성되는 산소 원자의 양적 증가와 미립자(particulate)의 감소로 박막 내의 산소공공 감소에 기인하며, 높은 산소 가스량에서의 결정성 감소는 지나친 산소 가스량에 의한 기판에서의 아연과 산소 플라즈마의 밀도 감소에 기인한 것으로 사료된다. 위의 XRD 결과로부터 임계 산소 가스량은 500 sccm이고 박막내에 많은 산소 공공 또는 아연 과잉이 존재함을 알 수 있다.

일반적인 ZnO 박막에서의 발광현상은 크게 자외선 발광(375-385 nm)과 녹색과 노란색 발광(500-585 nm)으로 나눌 수 있다. 자외선 발광 세기의 경우 밴드갭 근처의 재결합에 의해, 그리고 가시광의 경우, 특히 녹색과 노란색의 발광은 산소공공과 과잉아연으로 인한 점결함으로부터 발생된다

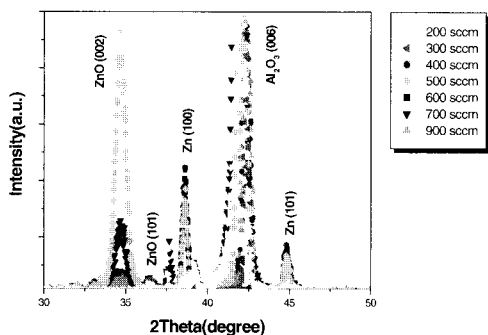


그림 3. 기판온도 400 °C에서 사파이어 기판 위에 증착한 ZnO 박막의 산소 가스량에 따른 XRD 결과.

Fig. 3. XRD spectra as a function of the oxygen gas flow the ZnO thin films deposited on sapphire substrate at the substrate temperature of 400 °C.

는 것이 알려져 있다[12]. 그러나 본 연구에서 기판온도 400 °C에서 다양한 산소 가스량에서 성장한 ZnO 박막의 발광특성은 그림 4와 같이 자외선 발광(380 nm)과 가시광 발광(460-520 nm)을 나타내었다.

그림 4의 PL 스펙트럼에서 자외선 발광세기는 초기진공상태에서 500 sccm 범위에서 증착한 박막의 경우 산소 가스량 증가에 따라 증가하였고, 500 sccm 이상의 산소 가스량에서 증착한 박막에서는 감소하였다. 낮은 산소 가스량에서의 자외선 발광 세기의 증가는 산소 가스량의 증가에 따라 화학양론적으로 결합한 ZnO의 증가에 의한 것이라 사료된다. 이는 앞서 언급한 XRD 결과와도 일치한다. 또한 청녹색 발광세기는 초기진공상태에서 500 sccm 범위에서 증착한 박막의 경우 산소 가스량 증가에 따라 증가하였고, 500 sccm 이상의 산소분압에서 증착한 박막에서는 감소하였다. 몇몇 연구자들에 의해 청색발광 메커니즘에 대한 보고가 있으나 아직 명확하지 않다. 일반적으로 청녹색등의 가시광선 영역에서의 발광은 도너준위에서 deep-level로의 전이과정에서 나타나는 것으로 산소결합과 관련된 것으로 알려져 있다[13]. 이로부터 산소 가스량 변화에 따라 타겟으로부터 방출되는 아연 이온의 양은 일정할 것이다. 따라서 낮은 산소 가스량에서의 청녹색발광 세기 증가는 산소 가스량 증가에 따라 기판에 도달하는 산소원자의 밀도 증

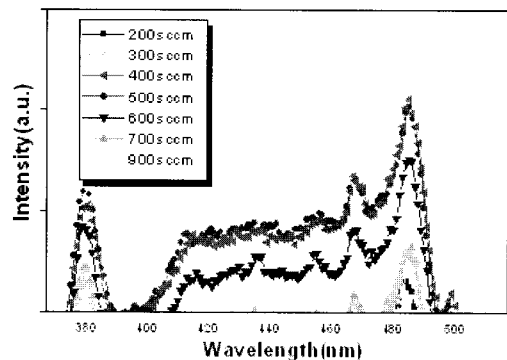


그림 4. 기판온도 400 °C에서 사파이어 기판 위에 증착된 ZnO 박막의 산소 가스량 변화에 따른 PL 특성.

Fig. 4. PL spectra as a function of the oxygen gas flow of the ZnO thin films deposited on sapphire substrate at the substrate temperature of 400 °C.

가에 의해 형성되는 산소결함 감소에 기인하며, 500 sccm 이상의 산소 가스량에서 증착된 박막에서 청녹색발광 세기의 감소는 지나친 산소 가스량에 의한 산소결함 증가 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

산소 가스량 변화가 PLD 방법으로 성장한 ZnO 박막의 구조적, 광학적 특성에 미치는 영향을 관찰한 결과 모든 박막이 ZnO (002) 방향을 우점하여 성장하였고, 산소 가스량의 변화가 자외선 및 청녹색영역의 발광세기에 영향을 미침을 확인하였다. 이러한 발광세기의 변화는 자외선의 경우 화학양론적으로 형성된 박막내의 ZnO의 양에 기인하며, 청녹색발광 세기는 박막내의 산소결함에 기인한 것으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 2004학년도 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었음(INHA-31499-01).

참고 문헌

- [1] Simon L. King and J. G. E. Gardeniers, "Pulsed-laser deposited ZnO for device applications", Applied surface science, Vol. 96-98, p. 811, 1996.
- [2] Y. L. Liu and Y. C. Liu, "Structural and optical properties of nanocrystalline ZnO films grown by cathodic electrodeposition on Si substrates", Applied physics B, Vol. 322, p. 31, 2000.
- [3] Maria Dinescu and P. Verardi, "ZnO thin film deposition by laser ablation of Zn target in oxygen reactive atmosphere", Applied surface science, Vol. 106, p. 149, 1996.
- [4] Y. R. Ryu and S. Zhu, "Synthesis of p-type ZnO films", Journal of crystal growth, Vol. 216, p. 330, 2000.
- [5] S. Muthukumar and C. R. Gorla, "Control of morphology and orientation of ZnO thin films grown on SiO₂/Si substrates", Journal of crystal growth, Vol. 225, p. 197, 2001.
- [6] K. Ogata and S.-W. Kim, "ZnO growth on Si substrates by metalorganic vapor phase epitaxy", Journal of crystal growth, Vol. 240, p. 112, 2002.
- [7] V. Srikant, J. S. Speck, and D. R. Clarke, "Mosaic structure in epitaxial thin films having large lattice mismatch", Journal of Applied Physics, Vol. 82, No. 9, p. 4286, 1997.
- [8] Z. Jiwei and Z. Liangying, "The dielectric properties and optical propagation loss of c-axis oriented ZnO thin films deposited by sol gel process", Ceramics international, Vol. 26, p. 883, 2000.
- [9] Y. R. Ryu and S. Zhu, "ZnSe and ZnO film growth by pulsed laser deposition", Applied surface science, Vol. 127-129, p. 127, 1998.
- [10] Ianno N. J., McConville L., shaikh N., Pittal, and Snyder P. G. "Characterization of pulsed laser deposited zinc oxide", Thin Solid Films(1,2), Vol. 220, p. 92, 1999.
- [11] C. Kittel, "Introduction to solid state physics", John Wiley and Son, New York, 7th ed., p. 58, 1996.
- [12] S. A. Studeninkin, N. Golego, and M. Cocivera, "Fabrication of green and orange photoluminescent indoped ZnO films using spray pyrolysis", J. Appl. physics, Vol. 84, No. 4, p. 2287, 1998.
- [13] K. Vandeusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, "Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphores", Applied physics letter, Vol. 68, p. 403, 1996.