

RF 스퍼터링으로 Si 기판위에 제작된 ZnO 박막에서 ZnO 버퍼층의 가스분위기 영향

Effects of the Gas Atmosphere of ZnO Buffer Layers in the ZnO Films grown on Si Substrates by RF Magnetron Sputtering

박태은¹, 조형균^{1,a}, 공보현¹, 홍순구²

(Tae Eun Park¹, Hyung Koun Cho^{1,a}, Bo Hyun Kong¹, and Soon Ku Hong²)

Abstract

The effects of gas atmosphere and in-situ thermal annealing in buffer layers on the characteristic of the ZnO grown by RF magnetron sputtering have been investigated. It was shown that the introduction of buffer layers grown at the gas atmospheres of the mixed Ar/O₂ and the in situ thermal treatment of the ZnO buffer layer improved the structural and optical properties. In addition, the ZnO films on the buffer layer thermal-annealed at N₂ gas ambience showed the strong emission of the near band gap exciton with narrow linewidth by combining the high-temperature growth of the ZnO film.

Key Words : Buffer layer, Sputtering, ZnO deposition

1. 서론

산화아연(ZnO)은 육방모질형태의 우르짜이트(wurtzite) 결정구조를 가지며, GaN나 ZnSe와 같은 직접천이형 넓은 밴드갭을 가지는 II-VI족 화합물반도체이다. ZnO 박막의 엑시톤(exciton) 결합에너지는 GaN(25 meV)나 ZnSe(19 meV)보다 큰 60 meV로 우수한 광학적 특성이 기대되어 단파장의 광전소자에 큰 응용가능성을 가지고 있다[1]. 하지만 ZnO 박막은 실리콘(Si)이나 사파이어(sapphire) 기판과의 격자상수 불일치로 박막 내부에 고밀도의 전위와 같은 1차원 결함이나 결정립계 같은 2차원 결함을 생성한다[2,3]. ZnO 박막을 스퍼터링 방식으로 Si 기판 위에 증착하는 것이 제조비가 저렴하다는 장점을 가지고 있지만, 고품질을 요구하는 광소자의 재료로 사용하기 위해서는 c-축을

중심으로 한 결정립의 뒤틀림현상이 제거되어야 할 것이다[4,5].

기판과의 격자상수 차이가 있는 이종접합구조의 성장은 이미 증착된 층에 강한 의존성을 보이며 성장된다. GaN 계열 물질의 제조에서 전위의 제거와 표면극성(polarity)을 조절하는 방법으로 저온으로 성장한 버퍼층을 도입하는 방식이 이미 사용되고 있다[6]. 그래서 ZnO 박막의 성장에도 저온 버퍼층의 도입에 대한 연구가 진행되고 있지만, 대부분의 연구들은 ZnO 박막성장 과정 중에 도입된 버퍼층의 성장에 산소 분위기를 사용하는 것에만 초점을 맞추고 있다[7,8]. GaN 박막의 성장에서는 저온 버퍼층의 성장온도, 두께, 성장속도, 분위기가 스유입량 등의 성장조건이 전체 박막의 특성을 좌우한다.

ZnO 박막은 광학적, 결정학적 성질이 GaN에 비해 개선되지 않았음에도 불구하고 GaN 박막과는 다르게 박막성장 과정 중에 버퍼층의 도입에 있어서 성장분위기를 바꾸는 연구는 자세하게 이루어지고 있지 않다. 본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링 방식으로 Si(111) 기판 위에 고품위 ZnO 박막증착을 위해 도입된 버퍼층의 성장에 이용되

1. 동아대학교 신소재공학과
(부산시 사하구 하단 2동 840)
2. 충남대학교 재료공학과
a. Corresponding Author : chohk@dau.ac.kr
접수일자 : 2005. 4. 25
1차 심사 : 2005. 5. 23
심사완료 : 2005. 6. 7

는 분위기가스를 바꾸면서, 전체 박막에 미치는 결정학적 및 광학적 특성의 영향에 관한 연구를 하였다. 또한 버퍼층의 성장과 ZnO 박막의 성장 사이에 실시간 열처리를 수행하는 중에 가스분위기를 바꾸어 실험하였다.

2. 실험 방법

ZnO 박막을 RF 마그네트론 스퍼터링 방식으로 *p*-형의 Si(111) 기판 위에 증착하였다. 기판은 초음파 세척기를 이용하여 트리클로로에틸렌(trichloroethylene), 아세톤, 메탄올, 증류수로 세척하였다. ZnO 박막의 증착에 사용된 타겟은 99.999 % 순도의 4인치 ZnO이다. 반응실의 기본 압력은 5×10^{-6} Torr이고 산소와 아르곤 가스를 유입했을 때 반응 압력은 $1 \sim 2 \times 10^{-3}$ Torr를 보여주었다. ZnO 박막증착 준비단계로 50 W의 출력을 사용하여 예비 스퍼터링을 30분간 수행하였다. 400 °C에서 30 nm 두께의 ZnO 버퍼층을 증착한 후, 버퍼층 위에 ZnO를 증착하기 전에 실시간 열처리를 수행하였다(시편 C~G). 전체 ZnO 박막은 300 nm의 일정한 두께로 성장하였다. ZnO 버퍼층 위에 성장되는 270 nm 두께의 ZnO 박막은 모두 순수한 산소 분위기에서 성장하였다.

표 1. ZnO 박막증착시의 성장조건과 가스분위기.
Table 1. The growth procedures and gas ambiances used in the growth of the ZnO films.

Sample	Gas	Thickness (Å)	FWHM (θ -scan)	Temperature (°C)
A	Pure O ₂	5000	6.55°	400
B	Pure Ar	5000	3.18°	400
C	Pure Ar	300	4.98°	400
	Pure O ₂	2700		
D	Ar:O ₂ (1:1)	300	3.29°	400
	Pure O ₂	2700		
E	Pure O ₂	300	3.5°	400
	Pure O ₂	2700		600
F	Pure O ₂	300	3.16°	400
	Pure O ₂	(annealed)		600
	Pure O ₂	2700		600
G	Pure O ₂	300	2.45°	400
	Pure N ₂	(annealed)		600
	Pure O ₂	2700		600

ZnO 박막 증착에서 버퍼층의 도입에 대한 영향을 보기 위해 순수한 산소분위기와 순수한 아르곤 분위기에서 각각 버퍼층을 도입하지 않은 상태로 성장하였다(시편 A와 B). 버퍼층의 성장 중에 사용된 분위기 가스는 표 1에서 보는 바와 같이 순수한 아르곤과 순수한 산소, 그리고 아르곤과 산소를 섞은 혼합가스를 사용하였다. 버퍼층 성장과 산소분위기 박막의 성장 사이의 단계에서는 실시간 열처리를 수행하기 위해 플라즈마를 끄고 온도를 600 °C로 올렸다. 본 실험에서 박막 성장에 관한 자세한 실험조건을 표 1에 나타내었다.

발광특성을 측정하기 위해 325 nm의 파장을 가지는 10 mW 출력의 헬륨-카드뮴(He-Cd) 레이저를 사용해 광발광(PL)을 측정했다. ZnO 박막의 결정성을 분석하기 위해 주사전자현미경(FESEM)과 CuK α 방사선을 사용한 고분해능 x-선 회절(HR-XRD)을 이용하였다.

3. 결과와 토의

RF 마그네트론 스퍼터링 방식으로 증착되는 ZnO 박막의 성장에서, 사용된 분위기 가스의 종류나 유입량은 결정학적으로나 광학적으로 매우 중요하게 작용하는 변수이다[9]. ZnO 박막의 성장에서는 일반적으로 아르곤과 산소 가스가 분위기 가스로 주로 사용 된다[10]. 본 실험에서는 먼저 ZnO 층을 순수한 아르곤과 순수한 산소를 사용하여 ZnO 박막을 성장하는 실험을 했고, 그 시편들의 광학적 특성과 결정학적 특성을 비교했다. 그림 1과 같이 발광특성 측정결과에서 산소 분위기로 성장한 시편 A를 아르곤 분위기로 성장한 시편 B와 비교했을 때 전체적인 발광강도는 감소된 것으로 나타났다. 그럼에도 불구하고 자외선발광영역(380 nm 근처)의 강도/녹색발광영역(550 nm)의 강도비율은 증가하는 것을 보였고, 반측폭은 시편 A에서 오히려 감소된 값을 보였다. 이것은 산소분위기에서 성장된 ZnO 박막이 자외선 영역 활용을 위해서 더 우수하다는 것을 나타낸다[11].

c-축 배향성을 가지는 높은 결정성의 박막을 성장시키기 위하여 아르곤 가스가 분위기 가스로 주로 사용되고 있다. 그림 2(a)와 (b)는 각각 산소와 아르곤 분위기로 성장한 ZnO 박막들의 표면 형상을 보여주는 주사전자현미경 사진들이다[12]. 그림 2에서 보듯이 시편 A의 결정립의 크기가 시편 B에서 보다 더 작다. 이것은 결정립 경계면들이 고

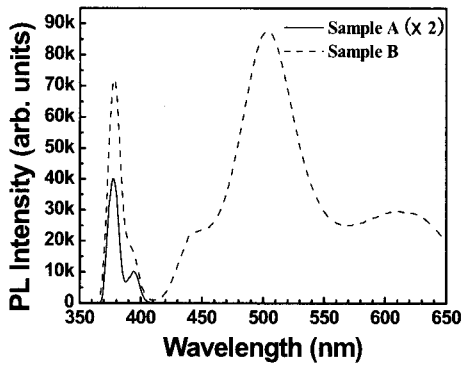


그림 1. 순수한 산소와 순수한 아르곤 분위기로 성장된 시편 A와 B의 상온 광발광 그래프.

Fig. 1. Room temperature PL spectra of samples A and B grown in pure O₂ and Ar ambience, respectively.

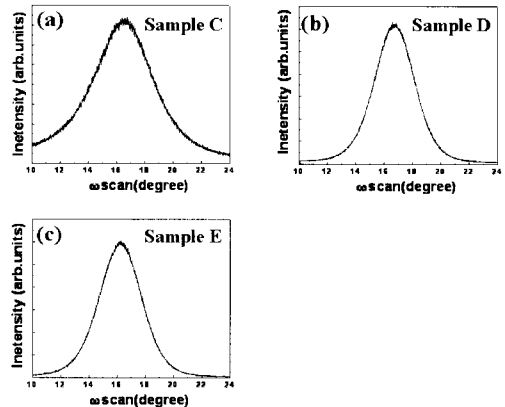


그림 3. (a) 시편 C, (b) 시편 D, (c) 시편 E의 x-선 회절(0002) ω-scan 곡선.

Fig. 3. XRD (0002) ω-scan curves of (a) sample C, (b) sample D, and (c) sample E.

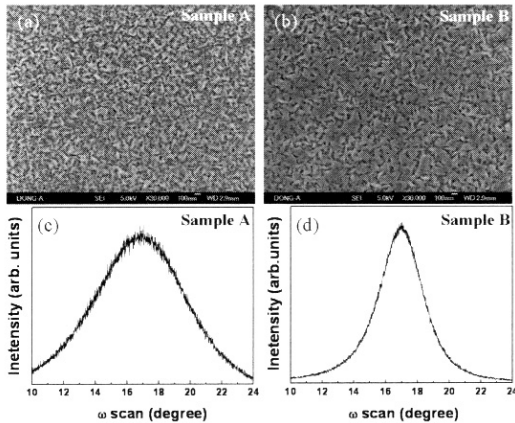


그림 2. (a)와 (c)는 시편 A, (b)와 (d)는 시편 B의 주사전자현미경사진과 X-선 회절 그래프.

Fig. 2. SEM surface images and XRD (0002) ω-scan curves of (a) and (c) sample A, and (b) and (d) sample B.

밀도로 존재하는 것을 나타낸다. ZnO 박막의 녹색 발광은 산소공공농도의 증가에 영향을 받는다고 알려져 있다. 따라서 본 실험에서 측정된 광발광의 결과에서는 결정립 경계면의 밀도보다 산소 분위기에서의 성장이 산소공공을 제거시켜서 녹색발광 영역의 강도를 감소시키고 있다고 예상된다[13].

그림 2(c)와 (d)에서 보듯이 고분해능 x-선 회절 ω-scan 그래프에서 시편 A와 B의 반축폭 값은 각

각 6.41°와 3.09°로 측정되었다. 그러므로 순수한 아르곤과 순수한 산소를 분위기 가스로 사용하여 ZnO 박막을 증착할 경우에 각각 결정학적 특성과 광학적 특성이 향상되는 것을 알 수 있다. 따라서 ZnO 박막의 성장에 있어서 개선된 광학적 특성과 결정학적 특성을 동시에 얻기 위해서는 다단계의 증착방법이 요구된다.

버퍼층의 도입은 GaN와 같은 질화물 반도체에서 GaN 박막과 사파이어 기판 사이의 큰 격자불일치를 완화시키기 위해 이미 사용되고 있다. 산소를 분위기가스로 사용하여 증착한 ZnO 박막이 보다 나은 광학적 특성을 보이므로, 산소 분위기의 ZnO 박막성장에서 결정학적 특성을 증가시키기 위해 ZnO 버퍼층을 도입하는 실험을 하였다. 지금까지 ZnO 박막에 버퍼층을 도입하는 연구에서는 분위기가스로 대부분 산소를 사용하고 있다. 하지만 본 실험에서는 버퍼층의 성장 시에 분위기가스의 영향을 연구하기 위해 아르곤, 아르곤/산소 혼합가스, 산소, 질소 가스를 분위기가스로 사용했다. 30 nm 두께의 ZnO 버퍼층을 여러 가스분위기로 Si 기판에 증착했고, 버퍼층 위에 다시 순수한 산소분위기에서 270 nm의 ZnO 박막을 성장시켜서 300 nm 두께의 ZnO 박막을 제작하였다.

버퍼층을 순수한 아르곤 분위기에서 성장한 시편 C의 경우에는 시편 A와 비교했을 때 그림 4(a)와 (b)에서 보듯이 발광 특성의 향상은 발견되지 않았다. 또한 ZnO 박막을 순수한 산소 분위기

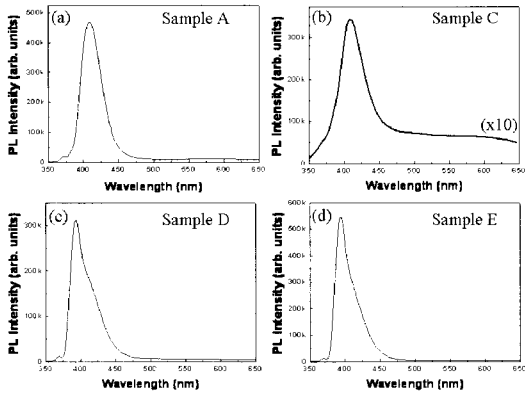


그림 4. 성장조건이 다른 (a) 시편 A, (b) 시편 C, (c) 시편 D, (d) 시편 E의 저온 광발광 측정 결과.

Fig. 4. Low-temperature (13 K) PL spectra of (a) sample A, (b) sample C, (c) sample D, and (d) sample E grown with different growth conditions.

로 270 nm나 성장했음에도 불구하고 전체 발광 특성은 아르곤으로 성장한 시편 B와 유사한 결과를 보였다. 그림 3에서 고분해능 x-선회절의 반축폭은 5.44°(시편 A)에서 4.98°(시편 C)로 감소하였다. 반면에 시편 D(버퍼층을 아르곤/산소 혼합가스 분위기에서 증착)의 반축폭은 3.29°로 크게 감소하였다. 버퍼층을 성장한 후 열처리 공정을 추가한 시편 E의 경우에서도 그림 3(c)에서 보듯이 반축폭의 값이 3.5°로 감소하는 경향을 보였다. 시편 D와 E의 반축폭 값은 순수한 아르곤 분위기에서 전체 300 nm의 ZnO 박막을 성장하여 좋은 결정학적 성질을 나타내고 있는 시편 B의 반축폭과 유사한 값을 보여준다. 버퍼층의 성장에 소량의 아르곤 가스를 도입하거나 버퍼층의 성장 후 열처리공정을 추가할 경우, ZnO 버퍼층을 도입한 ZnO 박막의 결정성이 크게 향상된다는 것을 알았다[14].

그림 4는 발광 특성에 미치는 버퍼층의 영향을 보기 위해 저온(13 K) 광발광을 측정한 결과이다. 순수한 산소 분위기에서 증착된 시편 A는 420 nm 근처에서 완만한 청색발광을 보였다. HRXRD의 반축폭이 약간 감소하는 경향을 보였던 시편 C도 완만한 녹색발광과 함께 420 nm 근처에서 청색발광을 보였다. 이 결과에서 보여지듯이 순수한 아르곤 가스를 버퍼층의 성장에 사용했을 때, 발광 특

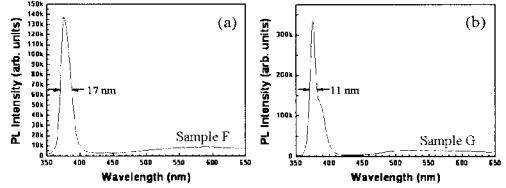


그림 5. 버퍼층위에 고온 성장을 한 (a) 시편 F, (b) 시편 G의 상온 광발광 측정 결과.

Fig. 5. Room temperature PL spectra of (a) sample F and (b) sample G using high-temperature ZnO growth on the buffer layers.

성의 향상은 일어나지 않았다. 버퍼층의 성장에 아르곤/산소(1:1)의 혼합가스를 사용한 시편 D의 경우 발광강도가 증가하고, 400 nm 근처의 발광피크의 반축폭이 감소하며, 자외선발광강도/녹색발광강도의 비율도 높아지는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은 HRXRD결과의 반축폭 감소와 동시에 관찰되었다. 따라서 아르곤/산소 혼합가스를 버퍼층의 성장에 사용했을 때 결정학적 성질과 광학적 성질의 개선이 이루어졌다는 것을 알 수 있다.

다음으로 산소를 분위기 가스로 사용하여 30 nm 두께의 버퍼층을 성장한 후, 플라즈마를 끄고 15분간 실시간 열처리를 하는 공정을 추가한 실험을 하였다(시편 E). 실시간 열처리 공정을 이용해서 증착한 시편 E의 발광특성은 이전의 실험에서 시편 D와 유사한 결과를 보였다. 시편 A와 시편 E는 모두 산소분위기에서 ZnO 박막을 성장하였지만, 시편 E는 추가로 30 nm 두께의 버퍼층을 성장한 후 열처리공정을 도입하였다. 그러나 그림 3(c)와 그림 4(d)에서처럼 15분간의 성장 지연이 결정학적 및 광학적 특성의 향상을 가져움을 볼 수 있다.

RF 마그네트론 스퍼터링으로 ZnO 박막을 성장할 때 최적의 성장온도 조건은 550°C에서 650°C 사이이다. 본 연구에서 저온인 400°C로 버퍼층을 성장하고 고온(600°C)에서 ZnO 박막을 성장한 시편에서 발광특성의 향상이 관찰되었다. 열처리공정은 기판온도가 400°C에서 600°C로 증가한 후 산소분위기(시편 F)와 질소분위기(시편 G)에서 15분간 수행하였다. 그림 5에서처럼, ZnO 버퍼층 위에 고온으로 박막을 성장한 경우, 상온 광발광의 결과에서 발광특성의 증가 및 반축폭의 감소, 녹색발광

강도의 감소가 관찰되었다. 특히 질소 분위기로 열처리가 이루어진 시편 G의 경우 상온에서 90 meV의 매우 얇은 반축폭을 가지는 도너-엑시톤(D-X⁰) 피크가 관찰되었고, 산소분위기로 열처리한 시편 F와 비교했을 때 발광 강도의 증가가 보여진다. 따라서 버퍼성장 후 열처리 시에 사용된 가스분위기가 발광특성에 중요한 영향을 준다는 것을 알았다.

4. 결론

ZnO 박막을 Si(111) 기판 위에 성장할 때 결정학적 특성과 광학적 특성을 동시에 향상시키기 위한 실험에서 다양한 가스분위기로 버퍼층을 성장하는 연구와 중간 실시간 열처리공정을 추가한 실험을 하였으며, 광발광, 주사전자현미경, x-선회절로 ZnO 박막의 특성을 분석하였다. 전체 박막의 특성은 버퍼층의 가스분위기나 열처리 조건에 매우 큰 의존성을 나타내고 있음을 알게 되었고, 이런 공정들은 버퍼층의 도입없이 산소분위기로만 성장한 시편에 비해서 광발광과 x-선 회절의 반축폭 값의 감소를 유도하였다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 학술진흥재단의 지원(KRF-2004-002-C00089)에 의하여 연구되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고 문헌

[1] C. Kligshirn, "The luminescence of ZnO under high one- and two-quantum excitation", *Phys. Status. Solidi B*, Vol. 71, No. 2, p. 547, 1975.

[2] R. E. I. Schrop and A. Madan, "Properties of conductive zinc oxide films for transparent electrode applications prepared by rf magnetron sputtering", *J. Appl. Phys.*, Vol. 66, No. 5, p. 2027, 1989.

[3] M. A. Martinez, J. Herrero, and M. T. Gutierrez, "Deposition of transparent and conductive Al-doped ZnO thin films for photovoltaic solar cells", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Vol. 45, No. 1, p. 75, 1997.

[4] X. Yang, G. Du, X. Wang, J. Wang, B. Liu, Y. Zhang, D. Liu, H. C. Ong, and S. Yang, "Effect of post-thermal annealing on properties of ZnO thin film grown on c-Al₂O₃ by metal-organic chemical vapor deposition", *J. Cryst. Growth*, Vol. 252, No. 1-3, p. 275, 2003.

[5] J. Wang, G. Du, Y. Zhang, B. Zhao, X. Yang, and D. Liu, "Large-scale synthesis of ZnS nanosheets by the evaporation of ZnS nanopowders", *J. Cryst. Growth*, Vol. 263, No. 1-4, p. 263, 2004.

[6] F. Schulze, A. Dadgar, J. Blaßing, and A. Krost, "Influence of buffer layers on metalorganic vapor phase epitaxy grown GaN on Si(001)", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 23, p. 4747, 2004.

[7] T. Onuma, S. F. Chichibu, A. Uedono, Y. -Z. Yoo, T. Chikyow, T. Sota, M. Kawasaki, and H. Koinuma, "Reduced defect densities in the ZnO epilayer grown on Si substrates by laser-assisted molecular beam epitaxy using a ZnS epitaxial buffer layer", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, No. 23, p. 5586, 2004.

[8] H. Kato, K. Miyamoto, M. Sano, and T. Yao, "Polarity control of ZnO on sapphire by varying the MgO buffer layer thickness", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 22, p. 4562, 2004.

[9] Z. L. Pei, C. Sun, M. H. Tan, J. Q. Xiao, D. H. Guan, R. F. Huang, and L. S. Wen, "Optical and electrical properties of direct-current magnetron sputtered ZnO:Al films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 90, No. 7, p. 3432, 2001.

[10] Z.-Z. Ye, Q. Qian, G.-D. Yuan, B. H. Zhao, and D.-W. Ma, "Effect of oxygen partial pressure ratios on the properties of Al-N co-doped ZnO thin films", *J. Cryst. Growth*, Vol. 274, No. 1-2, p. 178, 2005.

[11] I. W. Kim, S. J. Doh, C. C. Kim, J. H. Je, J. Tashiro, and M. Yoshimoto, "Effect of evaporation on surface morphology of epitaxial ZnO films during postdeposition annealing", *Appl. Sur. Sci.*, Vol. 241, No. 1-2, p. 179, 2005.

- [12] J. Chen and T. Fujita, "Effects of Annealing on Photoluminescence of ZnO Thin Film Prepared by Vapor Phase Growth", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 42, No. 2A, p. 602, 2003.
- [13] I.-S. Kim, S.-H. Jeong, S. S. Kim, and B.-T. Lee, "Magnetron sputtering growth and characterization of high quality single crystal ZnO thin films on sapphire substrates", *Semicond. Sci. Technol.*, Vol. 19, No. 1, p. L29, 2004.
- [14] P. M. R. Kumar, C. S. Kartha, K. P. Vijayakumar, T. Abe, Y. Kashiwaba, F. Singh, and D. K. Avasthi, "On the properties of indium doped ZnO thin films", *Semicond. Sci. Technol.*, Vol. 20, No. 2, p. 120, 2005.