

펄스레이저 증착법에 의해 성장된 ZnO 박막의 특성 관찰

최재완¹, 지현진¹, 정창욱², 이보화², 김규태^{1,a}

¹ 고려대학교 전기전자공학부 나노소자연구실

² 한국외국어대학교 전자물리학과

Investigating of the Properties of ZnO Film Synthesized by Pulsed Laser Deposition

Jaewan Choi¹, Hyunjin Ji¹, Chang Uk Jung², Bo Hwa Lee², and Gyu-Tae Kim^{1,a}

¹ School of Electrical Engineering, Korea University, Seoul 136-713, Korea

² Department of Physics, Hangeuk University of Foreign Studies, Yongin 449-791, Korea

(Received December 16, 2010; Revised January 10, 2011; Accepted January 14, 2011)

Abstract: The semiconducting material of ZnO in II-VI group was well known as its good application for photo electronics, chemical sensors and field effect transistors due to the remarkable optical properties with wide energy band gap and great ionic reactivities. Up to now the growth of a good quality of ZnO film has been issued for better performances. Even though there were many deposition methods for making ZnO films, pulse laser deposition methods have been preferred for high crystalline films. In this report, the ZnO film was also created by pulsed laser deposition technique which also showed high crystallinity. By controlling several factors when deposited, it was investigated that the optimal condition for ZnO film formation. Mainly, oxygen partial pressures and growth temperatures were changed when ZnO films were synthesized and followed the characterization by HRXRD and AFM.

Keywords: ZnO film, PLD (pulsed laser deposition), Oxygen partial pressure, Growth temperature, HRXRD

1. 서론

현재까지 산화아연 물질은 다양한 성장 방법 및 소자 제작에 따른 특성 평가에 있어서 활발한 연구가 진행되고 있다. III-V족 반도체인 GaN 더불어 II-VI족 반도체 성질을 가지는 ZnO는 표면에서의 이온 반응성 및 뛰어난 광학적 성질 등을 이용하여, 화학 물질 센서, 발광 다이오드 (light emitting diode, LED), 광 검출기, 전계 효과 트랜지스터 (field effect transistor, FET) 등의 전자소자 분야에서 다양하게 사용되고 있다 [1-4].

ZnO의 경우 짧은 파장의 광소자 구현이 가능한 물

질로 높은 결정성 및 상온에서 3.37 eV의 큰 밴드갭 에너지, 60 meV의 큰 엑시톤 결합 에너지 (excitation binding energy) 및 가시광 영역에서 높은 광학적 투과율을 가지는 이유로 ZnO 물질을 이용한 발광소자 제작이 활발히 이루어지고 있다 [3,4]. 특히 광소자 제작에 있어 높은 결정성을 가지는 박막의 구현은 소자의 특성을 결정하는 가장 중요한 부분으로 평가되고 있는데 박막의 구현 방법으로 화학기상증착법 (chemical vapor deposition, CVD), 유기금속 화학 증착법 (metal organic chemical vapor deposition, MOCVD), 펄스 레이저 증착법 (pulsed laser deposition, PLD)이 많이 사용되고 있다. 특히 박막 성장에 있어서 펄스 레이저를 이용한 방법은 다른 성

a. Corresponding Author; gtkim@korea.ac.kr

장방법에 비해 높은 산소 분압의 구현이 가능하고 펄스 레이저에 의해 형성된 플룸 (plume)내의 입자들은 100 eV 높은 에너지를 가지고 있어 고 품질의 박막 성장이 가능하다 [5].

본 연구에서는 펄스 레이저 증착법 (PLD)을 이용하여 성장 온도 및 압력을 변화시키면서 성장된 ZnO 박막의 결정성을 관찰하였다.

2. 실험 방법

(0001) 방향의 ZnO 박막과 결정성의 오차가 비교적 작은 사파이어 (c-Al₂O₃)가 성장을 위한 기판으로 사용되었고 [4,6,7], 성장 에너지원으로써 193 nm 파장의 엑시머 펄스 레이저가 쓰였다. 레이저 조건은 2.5 J/cm², 2 Hz로 고정하였고 30 분 동안 성장하였다. 기판은 챔버에 로딩 후 터보펌프를 이용하여 10⁻⁶ Torr에서 초기 진공을 유지하면서 기판 표면에 붙어 있는 불순물을 제거하고 순도 99.99% 산소를 이용하여 챔버 압력 및 온도를 고정했다.

본 실험을 위한 타겟은 순도 99.999% 세라믹 ZnO 타겟으로 타겟과 기판과의 거리는 4.5 cm 로 고정하였다. PLD 시스템의 도식은 그림 1에서 확인할 수 있는데, 레이저는 여러 개의 반사 렌즈를 통하여 각도를 맞춘 후 광 집속을 위한 초점 (focal) 렌즈를 통하여 집속된 후 챔버 바로 앞 단에 장착된 UV 렌즈를 통해 진공 중의 타겟까지 이르게 된다. 사용된 가스 종류는 산소와 아르곤이며 ZnO 박막 성장시 전체 압력을 일정하게 유지하기 위해 세밀히 조절되었다.

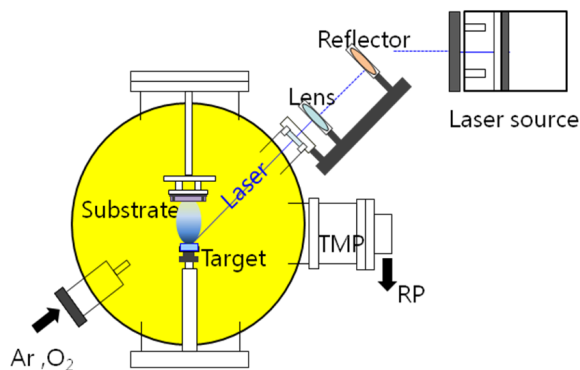


Fig. 1. Schematic of pulsed laser deposition system (path of the laser beam : laser source à reflectors à focal lens à UV lens à target).

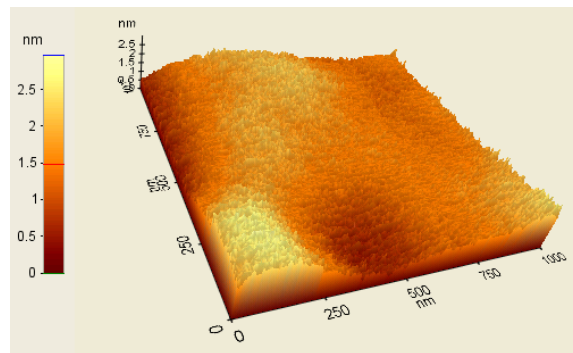


Fig. 2. Topography of ZnO film grown by PLD.

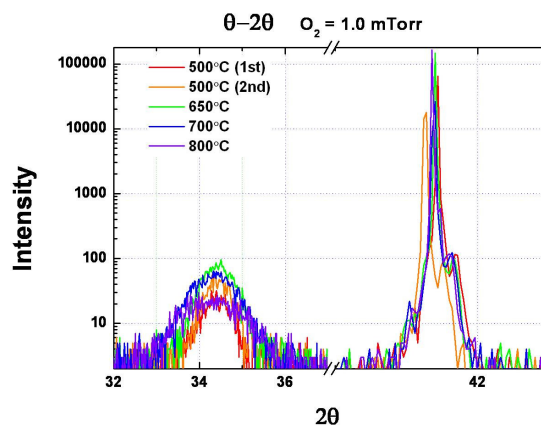


Fig. 3. $\theta - 2\theta$ XRD diffractions of ZnO films synthesized at various temperatures with oxygen pressure of 1.0 mTorr.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 펄스 레이저 증착법으로 박막을 형성하는 경우 박막의 두께를 nm 이하의 단위로 세밀하게 조절할 수 있을 뿐 아니라 다른 증착법에 비해 상대적으로 표면이 상당히 매끄러운 막을 형성할 수 있다. 성장된 ZnO 박막의 표면 상태를 확인하기 위해 원자힘 현미경 (atomic force microscopy, AFM)을 사용하였다 [8].

박막의 표면 상태는 매끄러운 편이며 표면 거칠기의 RMS 값은 0.387 nm 정도로 매우 낮게 측정되었다. 따라서 ZnO 박막이 상당히 매끄럽게 형성되어 있다는 것을 확인하였다. ZnO 박막의 표면 상태가 매끄러운 것은 원자힘 현미경으로 쉽게 확인할 수 있었으나 그 결정성을 확인하기 위해서는 추가적인 측정이

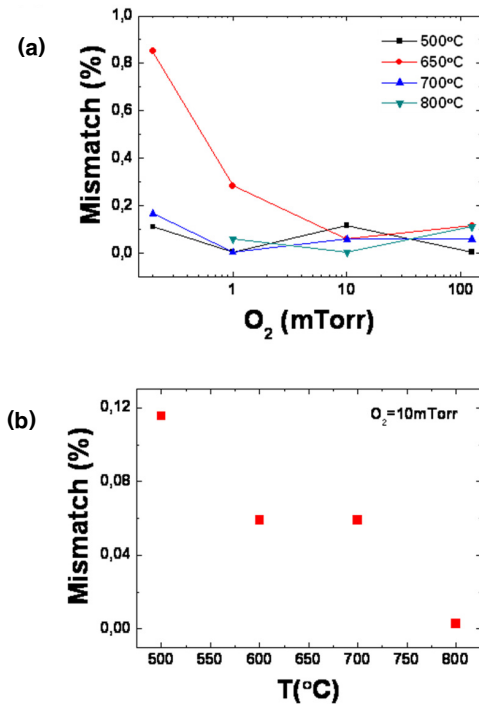


Fig. 4. (a) Crystal lattice mismatches in ZnO (0001) film according to oxygen pressure at various growth temperatures (b) lattice mismatch vs. growth temperature at fixed oxygen pressure of 10 mTorr.

필요했는데, 이를 위해 HRXRD (high resolution X-ray diffraction)를 이용하여 θ - 2θ X-선 회절 (X-ray diffraction, XRD)을 측정하였으며 표준 형태의 Cu K α 방사에너지가 사용되었다.

그림 3에서 확인할 수 있듯이 ZnO (002) 박막이 사파이어 (006) 기판에 성장되어 있다는 것을 확인할 수 있다. 그러나 이러한 패턴만으로는 얼마나 결정성이 좋은가에 대해서는 판단하기 어렵고 다만 대체적인 결정의 방향이 어느 쪽인가만 알 수 있다. 따라서 ZnO 박막이 (0001) 방향으로 얼마나 지향하는가를 판단하기 위해 ω -로킹 커브 (rocking curve)를 추가적으로 측정하였는데 그림 4에서는 측정된 XRD 패턴에서 계산된 ZnO 박막의 (0001) 방향으로의 결정성 오차 정도를 나타내었고 자세한 ω -rocking curve는 그림 5에 표현되어 있다. 그림 4(a)에서는 다양한 성장온도에서의 산소 분압 대 부정합 (mismatch)의 정도를 관찰하였다. 산소 분압이 너무 적은 경우 성장이 잘 이루어지지 않은 것을 확인할 수 있으며, 일반적으로 산소 분압이 10 mTorr 이상이 되면 온도

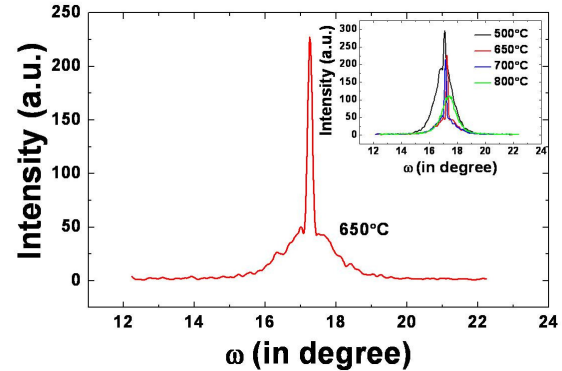


Fig. 5. ω -rocking curve of ZnO (0001) film synthesized at 650°C (inset: ω -rocking curves of ZnO (0001) film synthesized at 500, 600, 700 and 800°C)

에 상관없이 성장이 잘 된다는 것을 볼 수 있다. 또한 그림 4(b)에서는 그림 3(a)에서 결정된 대로 ZnO 박막의 성장이 안정화되는 산소 분압 10 mTorr로 고정했을 때 성장 온도와 결정성의 오차 정도를 나타낸 것이다. 최적 성장 온도는 600°C-700°C 사이에서 결정된다는 것을 확인할 수 있다 [9,10].

그림 5의 inset에서는 다양한 온도에서 성장된 ZnO 박막의 ω -rocking curve를 보여주고 있는데 600°C-700°C의 데이터에 비교해 볼 때 다른 온도에서의 성장, 즉 500°C나 800°C에서는 그 특성이 매우 좋지 않다는 것을 확연하게 볼 수 있다. 따라서 600°C-700°C 사이의 온도가 최적화된 값이라는 것이 다시 한 번 검증되었고 추가적인 성장과 검증을 통해 최종 650°C를 성장의 최적조건으로 결정하였다. 650°C에서 성장된 ZnO 박막에서의 ω -rocking curve가 그림 5에 표현되어 있고 계산된 FWHM (full width at half maximum) 값은 0.12 정도로 매우 낮으며 이는 ZnO 박막의 결정성이 매우 좋다는 것을 의미한다. 따라서 펄스 레이저 증착법으로는 질 높은 ZnO 박막을 형성할 수 있다는 것이 확인되었다.

4. 결론

펄스 레이저 증착법을 이용하여 ZnO 박막을 형성하고 막의 질을 평가하기 위한 방법으로 원자힘 현미경을 이용한 표면의 거칠기 및 HRXRD 회절 패턴 측정을 이용한 박막의 결정성을 관찰하였다. 펄스 레이저 증착법을 이용했을 때 형성된 ZnO 박막은 우수

한 결정성을 가지며 산소 분압 10 mTorr, 성장온도 650°C 에서 ZnO 단결정의 (0001) 방향으로의 결정성 오차가 가장 작아 최적의 조건을 가지게 됨을 확인하였다. 높은 질의 박막은 실제 소자에서의 특성의 신뢰도를 결정하기 때문에 굉장히 중요한 이슈이며 이후에도 지속적으로 연구되어야 할 분야이다.

감사의 글

This work was supported by the Korean Science and Engineering Foundation (KOSEF) grants funded by the Korean government (MEST) (R32-2009-000-10082-0 (WCU), 2009-0083380)

REFERENCES

- [1] B.J. Jin, S.H. Bae, S.Y. Lee, S. Im, *Mat. Sci. Eng. B* **71**, 301 (2000).
- [2] X. W. Sun, H. S. Kwok, *J. Appl. Phys.* **86**, 408 (1999).
- [3] Z. L. Wang, *J. Phys-Condens. Mat.* **16**, 829 (2004).
- [4] B.J. Jin, S. Im, *Thin Solid Films*. **366**, 107 (2000).
- [5] Y. Zhu, M. Ikeda, Y. Murakami, A. Tsukazaki, T. Fukumura, M. Kawasaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 1000 (2007).
- [6] R. D. Vispute, V. Talyansky, Z. Trajanovic, S. Choopun, M. Downes, R. P. Sharma, T. Venkatesan, M. C. Woods, R. T. Lareau, K. A. Jones, A. A. Iliadis, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2735 (1997).
- [7] E. M. Kaidashev, M. Lorenz, H. von Wenckstern, A. Rahm, H.-C. Semmelhack, K.-H. Han, G. Benndorf, C. Bundesmann, H. Hochmuth, M. Grundmann, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3901 (2003).
- [8] J. M. Myoung, W. H. Yoon, D. H. Lee, I. Yun, S. H. Bae, S. Y. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 28 (2002).
- [9] C. Liu, S. H. Chang, T. W. Noh, J.-H. Song, *J. Xie, Phys. Status. Solidi. B* **244**, 1528 (2007).
- [10] C. Liu, S. H. Chang, T. W. Noh, M. Abouzaid, P. Ruterana, H. H. Lee, D.-W. Kim, J.-S. Chung, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007).