

PLD를 이용한 ZnO 박막의 후열처리에 관한 연구

김재홍, 이천

인천시 남구 용현동 253 인하대학교 전기공학과 레이저연구실

Effects of post-annealing treatment of ZnO Thin Films by Pulsed Laser Deposition

Jae-Hong Kim, Cheon Lee

Department of Electrical Engineering Inha University, Incheon 402-020

Abstract - ZnO thin films on (001) sapphire substrates have been deposited by pulsed laser deposition(PLD) technique using an Nd:YAG laser with a wavelength of 266nm. Before post-annealing treatment in the oxygen ambient, the experiment of the deposition of ZnO thin films has been performed for substrate temperatures in the range of 300~450 °C and flow rate of 100~700 sccm. In order to investigate the effect of post-annealing treatment of ZnO thin films, films have been annealed at various temperatures after deposition. After post-annealing treatment in the oxygen ambient, the structural properties of ZnO thin films were characterized by X-ray diffraction(XRD) and the optical properties of the ZnO were characterized by photoluminescence(PL).

1. 서 론

ZnO는 II-VI족 n형 반도체로 GaN와 같은 육방정계 울자이트(Wurtzite) 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 PLD 증착법을 사용하여 사파이어 기판 위에 증착시킨 ZnO 박막의 후열처리 특성에 관하여 XRD와 PL을 통하여 구조적, 광학적 특성을 고찰하였다.

2. 본 론

2.1 실험

본 실험에서 사용된 ZnO 박막의 형성방법은 신소재 연구에 각광 받는 펄스 레이저 증착법을 사용하였다. 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($\lambda=266\text{nm}$) 성분을 사용하여 타겟에 조사하였다. 박막 증착을 위한 타겟으로는 지름 1 inch 순도 99.99 %의 ZnO 타겟을 사용하였고, 기판으로는 $0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ 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/cm^2 이었다. 증착 전에 사파이어 기판은 아세톤과 메탄올 순으로 10분 동안 유기물을 제거하기 위해 초음파 세척을 한 후 질소가스로 건조 시켰다. 위와 같은 증착 시스템에서 ZnO 박막 증착시 기판온도는 400°C, 산소분위압은 350 sccm 이었다. 본 연구에서는 펄스 레이저 증착법에 의해 증착 조건에 따라 나타나는 ZnO 박막의 구조적, 광학적 특성을 분석한 후, 기판온도 400°C, 600°C, 800°C에서 후열처리한 박막들을 비교하여, 각각에 대하여 XRD($\lambda=0.154056\text{nm}$)와 PL을 통하여 구조적, 광학적 특성을 분석하였다. 후열처리 시간은 모두 1시간이었고, 1기압의 산소 분위기압하에서 실시하였다.

2.2 결과 및 고찰

2.2.1 박막의 온도변화에 따른 구조적 특성

그림 1의 XRD 스펙트럼에서 보는 바와 같이 400°C에서 (001)사파이어 기판위에 증착시킨 ZnO 박막은 우점되는 방향 없이 (101), (100), (004) 세 개의 방향성을 갖는 다결정 hexagonal wurtzite 구조를 나타내고 있다. 특히 산소결핍과 관계가 있는 (101) ZnO 피크는 (002) ZnO 피크 근처에서 나타났으며, 이는 성장된 박막이 많은 산소결핍을 가지고 있음을 암시한다[10]. 기판온도 400°C 이하에서 성장시킨 ZnO 박막에서는 가시적인 피크를 관찰할 수가 없었다. 그리고 400°C 이외의 기판온도에서 성장시킨 박막에서만 (006) 피크가 관찰되었는데, 이는 400°C에서 성장시킨 ZnO 박막이 다른 박막들에 비해서 더욱 조밀하다는 것을 암시한다. 기판온도의 박막성장에 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. 그러나 본 실험에서의 ZnO 박막은 ZnO와 사파이어 기판과의 격자상수의 차이 때문에 박막과 기판의 계면에 상당한 스트레스를 야기하여 양질의 단결정 ZnO 박막을 성장시킬 수 없었다고 사려 된다.

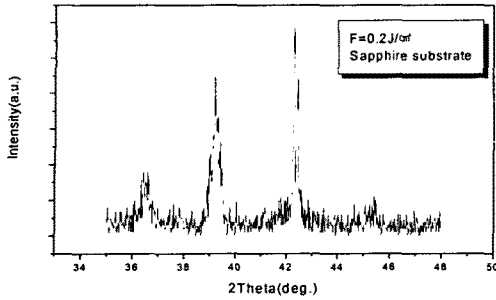


그림 1. 기판온도 400°C에서 증착한 ZnO 박막의 XRD 결과

2.2.2 박막의 광학적 특성

ZnO에서의 발광현상은 크게 UV광과 가시광으로 나눌 수 있다. UV광의 경우 밴드갭 근처의 재결합에 의해, 그리고 가시광의 경우, 특히 녹색과 노란색의 발광은 산소의 vacancy와 Zn의 과잉으로 인한 점결함으로부터 발생된다는 것이 알려져 있다[11]. particle size가 6nm 이하일 경우, particle 안에서 전자와 정공들의 양자구속 (quantum confinement) 때문에 방출 스펙트럼에서 더 짧은 파장으로의 이동이 발생한다. 그리고 방출 스펙트럼의 peak는 3nm 이하의 particle size일 경우 blue 영역에 위치한다[12]. 그림 2는 기판온도 400°C에서 증착한 ZnO 박막의 PL 특성을 나타낸 그림이다. PL 측정으로부터, UV(380nm) peak와 강한 blue peak(460-490nm)의 발생을 볼 수 있었다.

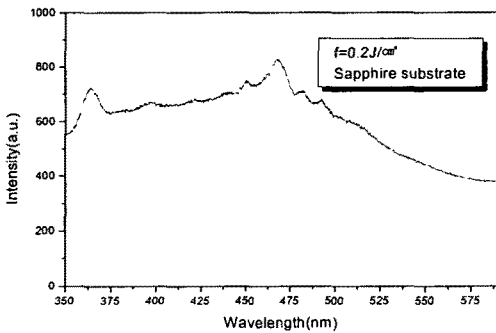


그림 2. 기판온도 400°C에서 증착한 ZnO 박막의 PL 특성

2.3.3 박막의 분위기 산소압 변화에 따른 구조적 특성

분위기 산소압하에서의 ZnO 박막의 성장은 매우 높은 에너지를 갖는 산소 플라즈마의 생성이 가능하며, 산소 분위기압의 변화에 따라 플라즈마의 밀도를 쉽게 조절할 수 있다. 그러나 XRD 스펙트럼의 결과로는 고정된 기판 온도 400°C에서 진공 챔버내의 분위기 산소압 변화에 따른 ZnO 박막의 구조적 특성과 무산소 분위기, 기판온도 400°C에서 성장시킨 ZnO 박막과의 뚜렷한 차이점을 확인할 수가 없었다.

고정된 기판온도 400 °C에서 진공 챔버내의 분위기 산소압 변화에 따른 각각의 접촉각(contact angle)을 그림 3에 나타내었다. 접촉각은 표면접착(surface adhesion)과 밀접한 관계가 있다. 일반적으로, 접촉각은 표면접착과

반비례 관계에 있다. 그러므로 가장 작은 접촉각을 갖는 ZnO 박막이 사파이어 기판과 가장 큰 접착을 한다. 그림 3로부터 ZnO 박막이 분위기 산소압 500 sccm에서 최소의 접촉각을 볼 수 있었다.

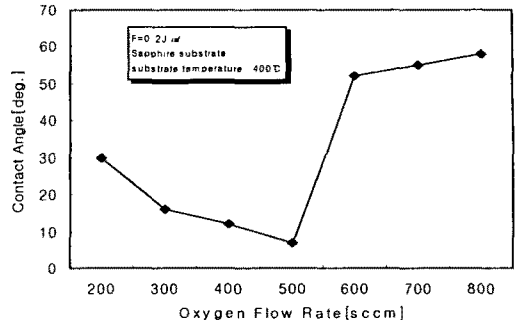


그림 3. 기판온도 400°C에서 진공 챔버내의 분위기 산소압 변화에 따른 접촉각(contact angle) 특성

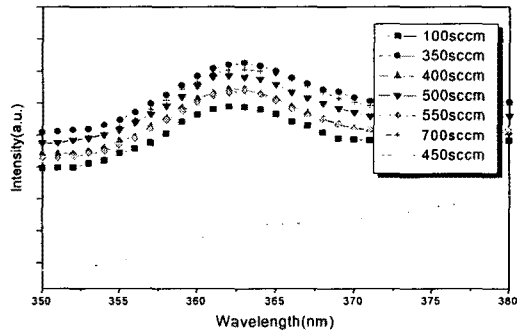


그림 4. 기판온도 400°C에서 진공 챔버내의 분위기 산소압 변화에 따른 UV 영역에서의 발광 특성

2.2.4 박막의 분위기 산소압 변화에 따른 광학적 특성

본 연구에서 측정된 FWHM 결과와 접촉각과 표면접착과의 관계에 의한 결과만으로 PL peak를 예측할 수 없었다. 일반적으로, 펄스 레이저 증착법에 의해 증착되는 박막은 가스분위기하에서 증착된다. 본 실험에서는 사용한 분위기 가스는 산소가스이고, 레이저에 의해 매우 높은 에너지를 산소 플라즈마의 생성이 가능하며, 산소 분위기압의 변화에 따라 플라즈마의 밀도를 쉽게 조절할 수 있는 장점을 지니고 있다. 그림 4의 PL 스펙트럼에서 UV 발광세기는 초기진공상태에서 분위기 산소압 350 sccm 범위에서 증착한 박막의 경우 분위기 산소압 증가에 따라 증가하였고, 350 sccm 이상의 분위기 산소압에서 증착한 박막에서는 감소하였다. 이는 분위기 산소가스의 압력에 따라 플라즈마의 밀도가 조절이 가능하고, 발광세기는 분위기 산소압의 증가에 따라 화학양론적으로 결합한 ZnO의 증가에 기인한다는 것을 의미한다. 이러한 결과들로 미루어 볼 때 PL Intensity가 박막의 결정성보다는 화학양론적 결합과 더 관계가 있다.

2.2.5 박막의 후열처리에 따른 구조적 특성

그림 5는 각각의 후열처리 온도에 대한 ZnO 박막의 XRD 측정으로부터 FWHM을 비교한 것이다. 400°C 이상에서 후열처리한 모든 ZnO 박막들은 점결함 감소에 의해 결정성이 향상되어 나타났으며 c축 성장을 나타내었다.

(002) peak의 grain size는 Debye Scherrer 관계식을 사용하여 계산할 수 있다.

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

λ 는 X-ray의 파장, β 는 FWHM의 값 그리고 θ 는 Bragg angle이다. 600°C와 800°C에서 후열처리한 ZnO 박막의 grain size의 값은 각각 0.69nm에서 0.92nm로 증가하였다. 이는 ZnO 박막 안에서 작은 결정들이 연합하여 더 큰 결정들을 이룬 것으로 사려 된다. 그림 6은 400°C에서 (001)사파이어 기판위에 증착 시킨 박막을 600°C에서 후열처리한 ZnO 박막이며, 34.6° 근방에 (002) ZnO 피크를 나타내고 결정성 있는 c축 성장을 나타내었다. 이는 다결정성 ZnO 박막이 후열처리 후 충분한 열에너지 공급에 의한 재결정화 과정을 통하여 단결정 ZnO 박막이 형성되었음을 의미한다.

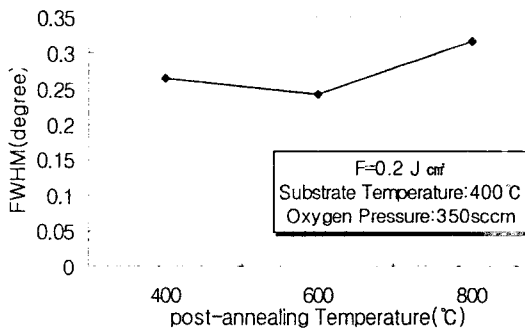


그림 5. 400°C, 600°C, 800°C에서 후열처리한 기판의 FWHM 비교

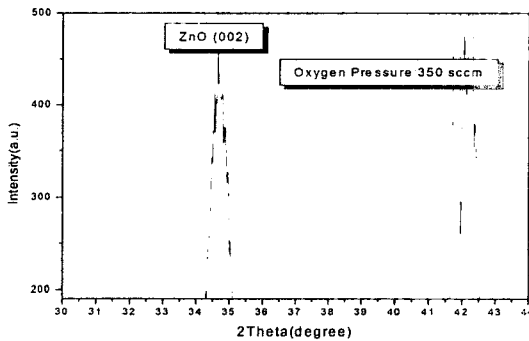


그림 6. 400°C에서 증착한 기판을 600°C에서 후열처리한 기판의 XRD 결과

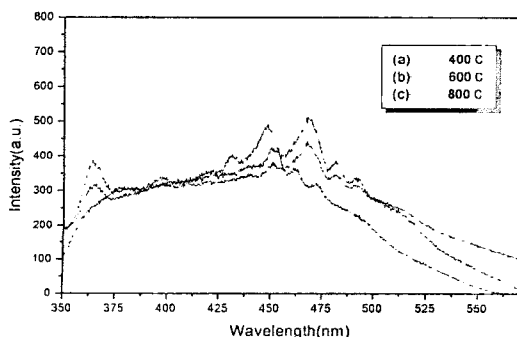


그림 7. 400°C, 350sccm에서 증착한 기판을 (a) 400°C (b) 600°C (c) 800°C에서 후열처리한 기판의 PL 특성

2.2.6 박막의 후열처리에 따른 광학적 특성

그림 7에서의 PL 결과를 비교해 보면 모든 ZnO 박막은 후열처리 온도 증가에 따라 화학양론적 ZnO peak인 UV 세기가 감소하였다. 이는 사파이어 기판위에 증착한 ZnO 박막은 후열처리에 따라 ZnO 박막의 화학양론적 성장이 제대로 이루어지지 않음을 알 수 있다. UV 발광은 ZnO의 대역간의 전이과정에서 나타나는 발광이다. 또한, Blue-green 등의 가시광선 영역에서의 발광은 도너준위에서 deep-level로의 전이과정에서 나타나는 것으로 산소결함과 관련된 것으로 알려져 있다[13]. 후열처리 온도 증가에 따라 가시광 영역의 peak의 세기의 감소는 microcracking 때문이며 짧은 파장으로의 이동은 박막 내에 존재하는 과잉 Zn의 농도의 감소라는 보고가 있다 [14]. 600°C 이상에서는 blue peak가 작아졌으며 800°C에서는 blue peak가 급격하게 감소하였고, 더욱 짧은 파장으로의 이동이 나타났다. ZnO 박막이 더욱 높은 후열은 도에서 열에너지를 받을수록 가시광의 세기가 감소하는 것은 microcracking 때문이며, 더욱 짧은 파장으로의 이동은 박막 내에 존재하는 과잉 Zn의 농도 감소에 기인한다고 사려 된다.

3. 결 론

본 연구에서는 펄스 레이저 증착법으로 ZnO 박막을 제작하였다. 후열처리 전 모든 ZnO 박막은 ZnO와 사파이어 기판과의 격자상수의 차이 때문에 박막과 기판의 계면에 상당한 스트레스를 야기하여 다결정성을 나타냈으며, 분위기 산소압의 변화가 자외선 영역의 발광세기에 영향을 미침을 확인하였다. 이러한 자외선 발광세기의 변화는 화학양론적으로 형성된 ZnO의 양에 기인한다고 생각된다. 그리고 기판온도 400°C, 분위기 산소압 350 sccm에서 증착된 기판들을 400°C, 600°C, 800°C에서 후열처리하였다. XRD 결과에 알 수 있듯이 모든 ZnO 박막은 c축으로 성장하였다. c축으로 성장된 ZnO 박막은 후열처리 온도가 증가함에 따라 자외선과 가시광의 세기가 감소하였다. 600°C에서는 green peak(500nm-540nm)의 증가를 알 수 있었으며, 800°C에서는 blue peak의 급격한 감소와 함께 더욱 짧은 파장으로의 이동이 나타났다. 이러한 결과들로 미루어 볼 때 본 연구에서 사파이어 기판위에 성장한 ZnO 박막은 화학양론적 성장이 제대로 이루어지지 않는 않았으나 particle size가 3nm이하로 강한 blue peak를 나타냈으며, 후열처리에 의해 색깔 조절이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

[참 고 문 헌]

- [1]Simon L. King, J.G.E. Gardeniers, "Pulsed laser deposited ZnO for device applications." Applied surface science, pp. 811 818, 1996
- [2]Y.L. Liu, Y.C. Liu, "Structural and optical properties of nanocrystalline ZnO films grown by cathodic electrodeposition on Si substrates." Applied physics B, 2000
- [3]Maria Dinescu, P. Verardi, "ZnO thin film deposition by laser ablation of Zn target in oxygen reactive atmosphere," Applied surface science, pp. 149 153, 1996
- [4]Y.R. Ryu, S. Zhu, "Synthesis of p type ZnO films," Journal of crystal growth, pp. 330 334, 2000
- [5]S. Muthukumar, C.R. Gorla, "Control of morphology and orientation of ZnO thin films grown on SiO₂/ Si substrates," Journal of crystal growth, pp. 197 201, 2001
- [6]K. Ogata, S. W. Kim, "ZnO growth on Si substrates by metalorganic vapor phase epitaxy," Journal of crystal growth, pp. 112 116, 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, N09, pp. 4286-4295
- [8]Zhai. Jiwei, Zhang Liangying, "The dielectric properties and optical propagation loss of c-axis oriented ZnO thin films deposited by sol gel process," *Ceramics international*, pp. 883-885, 2000
- [9]Y.R. Ryu, S. Zhu, "ZnSe and ZnO film growth by pulsed laser deposition," *Applied surface science*, pp. 127-129, 1998
- [10]Ianno NJ, McConville L, shaikh N, Pittal, Snyder PG. "Characterization of pulsed laser deposited zinc oxide." *Thin Solid Films*. (1,2), pp. 92-99. 1999
- [11]H. J. Egelhaaf, D. Oelkrug, "Luminescence and nonradiative deactivation of excited states involving oxygen defect centers in polycrystalline ZnO." *Journal of Crystal Growth*, Vol.161, pp. 192, 1996
- [12]M. Abdullah, S. Shibamoto, K. Okuyama, "Synthesis of ZnO on SiO₂ nanocomposites emitting specific luminescence colors." *Optical Materials* 26, pp. 95-100. 2004
- [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*, 68, 403, 1996
- [14]Z. Fang, Y. Wang, D. Xu, Y. Tan, X. Liu, *Optical Materials*, "Blue luminescent center in ZnO films deposited on silicon substrates". 2004