나노인덴테이션기법을 이용한 ZnO/Si 박막의 기계적 특성

윤한기† · 정헌채* · 손종윤** · 유윤식**

Mechanical Characteristics of ZnO Thin Films on Si Substrates by Nano Indentation Technology

Han-Ki Yoon, Hun-Chae Jung, Jong-Yoon Sohn, Yun-Sik Yu

Key Words: PLD Method(펄스레이저 증착법), ZnO Thin Film(ZnO 박막), Hardness(경도), Elastic Modulus(탄성계수), Nano Indentation Technology(나노 인덴테이션 기법)

Abstract

Recently there has been a great world-wide interest in developing and characterizing new nano-structured materials. These newly developed materials are often prepared in limited quantities and shapes unsuitable for the extensive mechanical testing. The development of depth sensing indentation methods have introduced the advantage of load and depth measurement during the indentation cycle.

In the present work, ZnO thin films are prepared on Si(111), Si(100) substrates at different temperatures by pulsed laser deposition(PLD) method. Because the potential energy in c-axis is low, the films always show c-axis orientation at the optimized conditions in spite of the different substrates. Thin films are investigated by X-ray diffractometer and Nano indentation equipment. From these measurements it is possible to get elastic modulus and hardness of ZnO thin films on Si substrates.

1. 서 론

80년대 이후 펄스레이저를 사용한 박막증착은 그 방법이 간단하여 강유전체(ferroelectrics), 비정질 다이아몬드(amorphous diamond), 폴리머(polymers), 화합물 반도체(compound semiconductor)등 여러 물질에 적용되어 우수한 증착특성이 보고되고 있다. 그 중에서도 II-VI족 반도체인 ZnO은 광소자용 재료로서, 상온에서 3.36 eV의 direct band gap, 60 meV의 큰 exciton binding energy, 그리고 2248 K의 높은 융점을 가지는 특성을 가지고 있기 때문에 Light Emitting Diodes(LEDs)와 Laser Diodes(LDs) 같은 전자소자개발에 사용될 수 있다.(1-3) 그러나 전자소자용으로 응용되기 위해서는 양질의 ZnO 에피박막이 성장되어야 하며, 기판의 종류에 따른 ZnO박막의 성장 및 기계적 특성도 함께 규명되어야 한다.

기계적 특성의 측정에는 일반적으로 비커스경도기, 로크웰경도기, 인장시험기 등의 측정 장치가 사용된다. 그러나 전자소자들은 크기가 작기 때문에 비커스경도기, 로크웰경도기와 같은 측정 장치로는 기계적 특성을 측정하기가 어려우므로 나노 인덴테이션 기법이 제안되었다. 이 방법은 뾰족한 압자를 수 mN크기의 하중으로 박막에 압입하여 경도와 탄성계수 등 기계적 특성을 평가하는 방법이다.(4-6) 이 방법의 특징은 압자를 압입하여, 측정된 하중과 변위의 데이터로부터 기계적 특성을 평가하는 것으로, 비커스와 같은 일반적인 경도와는 달리 압입 흔적이 너무 작아 그 크기를 쉽게 측정할 수 없는 경우에도 기계적 특

† 동의대학교 기계공학부
E-mail : hkyoon@deu.ac.kr
TEL : (051)890-1642 FAX : (051)890-2232
* 동의대학교 대학원 기계공학과
** 동의대학교 물질과학부 및 기초과학연구소

성을 측정할 수 있는 방법이다.

본 연구에서는 PLD(Pulsed laser deposition)방법을 사용하여 Si(111), Si(100) 두 종류의 기판위에 최적의 박막 성장조건에서 제작된 ZnO박막에 대해 XRD분석을 행하여 ZnO박막을 구성하고 있는 grain의 크기를 조사하고, 나노 인텐테이션 기법을 이용하여 박막의 기계적 특성을 평가하였다.

2. 실 험 방 법

2.1 PLD방법에 의한 박막제작

ZnO(Aldrich Co., 99.99%)분말을 사용하여 세라믹 소결체를 제작하였다. 제작 시 100 MPa의 압력과 200MPa의 정수압으로 직경이 10mm, 두께가 2mm인 예비 성형체를 얻었다. 이와 같이 얻어진 디스크 형상의 ZnO를 600℃에서 2시간, 1200℃에서 4시간동안 소결시켰다. 소결된 ZnO를 타겟으로 사용하여 PLD 방법으로 박막을 제작하였다. 248 nm의 파장을 가진 KrF excimer laser(248nm;compex 205, Germany)는 챔버 내부의 ZnO 타겟 표면에 입사되도록 하였다. 이때 증착조건은 산소분압 200 mTorr, 레이저 펄스 수 5Hz, 레이저 에너지 밀도 200 mJ/펄스, 기판의 온도는 600℃, 그리고 타겟과 기판과의 거리는 5cm였다. 제작된 박막의 구조적 특성을 알아보기 위하여 XRD (Rigakn, D/max 2100H, Japan)를 사용하여 결정성을 조사하였다. 사용된 X-선의 파장은 CuK α1선으로 1.5405Å이었다.

2.2 NanoIndentation 측정

본 연구의 실험은 ZnO박막, 박막과 기판의 경계층, 기판의 특성을 평가하기위해 각각 1g, 10g, 100g의 하중과 각각 0.05 g/s, 0.5 g/s, 5 g/s의 압입속도로 나노 인덴테이션 실험을 상온에서 수행하였으며, 최고하중에서 1초동안 유지하였다. Fig. 2는 본 연구에 사용된 나노 인덴테이션 장치로 탄성계수와 경도를 구하기 위하여 압입하중 P와 압입깊이 h등을 컴퓨터로 처리할 수 있는 시스템을 갖추고 있다. Fig. 3은 압입시험의 변형 양상을 나타낸 그림으로서, h는 총변형량, h_s는 탄성 변형량을 나타내며, h_c는 접촉 깊이를 나타낸다. 탄성계수를 구하기 위하여 다음과 같은 Oliver와 Pharr[7]가 제시한 식(1)과 식(2)를 적용하였다.

$$E_r = \frac{1}{\beta}\frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{S}{\sqrt{A}} \quad (1)$$

여기서, S는 강성을 나타내는 것으로 Fig. 4에서 보는바와 같이 하중제거 곡선의 최대하중 부분의 기울기로부터 구하였으며, 식(1)에 적용하여 환산탄성계수 E_r을 산출하였다. 압자의 형상 보

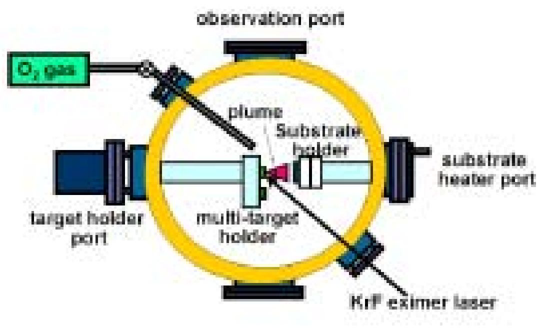

Fig. 1 PLD system

Fig. 2 Nano Indentation equipment

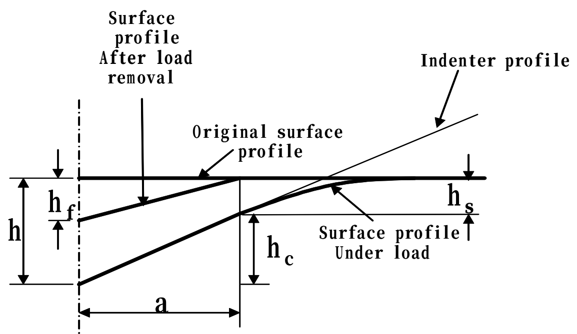

Fig. 3 Schematic representation of a section through an axisymmetric indentation used in analysis

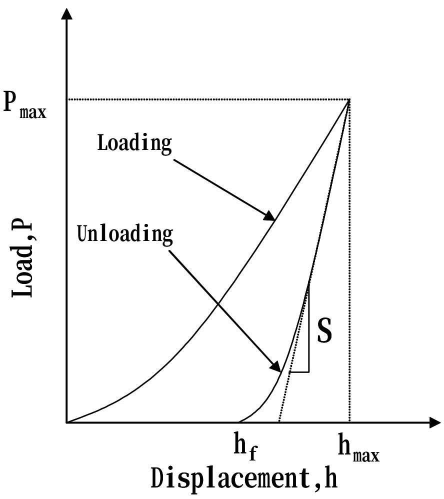

Fig. 4 Schematic representation of indentation load-displacement data during on complete cycle of loading and unloading

정상수 β는 삼각뿔 형태의 Berkovich tip을 사용하였기 때문에 1.034을 적용하였다.[6] 환산탄성계수 E_r과 시편의 탄성계수 E_s, 압자의 탄성계수 E_i의 관계는 다음과 같다.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \tag{2}$$

여기서, ν_s와 ν_i는 각각 시편과 압자의 포아송비(Poisson's ratio)이며, 본 실험에서 사용된 나노인덴터의 다이아몬드 압자의 탄성계수와 포아송비는 $E_i = 1141\,\mathrm{GPa}$, $\nu_i = 0.07$ 이며, ZnO의 포아송비는 $\nu_s = 0.3$을 적용하였다. 또한, 경도는 식(3)과 같이 압입하중과 접촉투영면적(contact area)으로 계산할 수 있다.

$$H = \frac{P}{A} \tag{3}$$

여기서, 접촉투영면적 A는 접촉깊이(contact depth) h_c의 함수로 $A = 23.897\,h_c^2$의 실험적 관계를 가진다. h_c는 총변형량 h와 탄성변형량 h_s의 차이로 식(4)와 같다.

$$h_c = h - h_s = h - \varepsilon \frac{P}{S} \tag{4}$$

압자선단 형상상수 ε은 삼각뿔 모양의 0.75을 적용하였다.[6]

3. 실험결과 및 고찰

3.1 ZnO/Si 박막의 XRD 분석

Fig. 5는 기판의 종류와 박막제작 온도에 따른 ZnO 박막의 XRD 패턴을 나타내고 있다. PLD 방법으로 박막을 제작할 때 기판의 온도가 박막의 결정화에 중요한 인자로 작용한다는 것은 이미 잘 알려져 있다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 박막제작온도에 따라 (002)방향에 대한 XRD의 peak강도가 다르므로 이것은 ZnO박막의 결정성의 정도가 박막제작온도에 따라 변한다는 사실을 말해주고 있다. 그 결과 본 실험에서도 기판의 온도가 박막의 구조를 결정짓는 중요한 요소임을 알 수 있었다. 그리고 Si(100)기판과 Si(111)기판인 경우 400℃에서 제작된 ZnO박막에 대해 (002)방향에 대한 XRD peak의 반치폭을 비교하면 기판이 Si(111)인 경우가 기판이 Si(100)인 경우보다 작다. 이것은 ZnO박막을 형성하는 grain의 크기가 기판에 따라 변한다는 사실을 말해주고 있으며, ZnO/Si(111)인 경우가 ZnO/Si(100)인 경우보다 ZnO박막을 형성하는 grain의 크기가 더 크다는 사실을 나타내고 있다. Fujimura에 의하면 ZnO 결정인 경우 표면 에너지 밀도는 (002)방향이 가

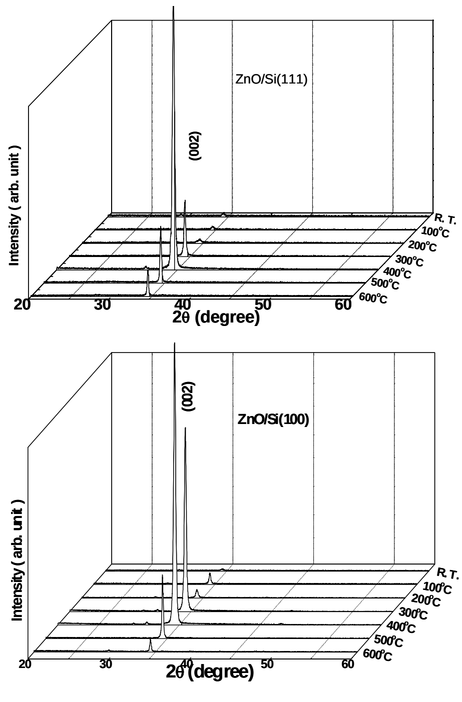

Fig. 5 XRD patterns of ZnO thin films grown at different temperature on (A) Si(111) and (B) Si(100) substrate

장 작은 값을 가진다고 제시하였다. 이것은 낮은 표면 에너지 밀도를 가지는 방향으로 입자들이 먼저 성장하게 될 것이며, 이 방향이 박막이 가장 먼저 성장하는 방향이 된다는 것이다. 이것은 ZnO 박막이 (002)방향으로 우선방위성장을 한다는 것을 뜻한다. 따라서, 성막조건중 기판온도는 ZnO박막의 결정화에 있어서 에너지를 공급하는 중요한 역할을 한다. 아주 높은 기판온도는 박막 표면으로부터 원자들을 증발시켜 박막의 결정성을 떨어뜨리게 하며, 낮은 기판온도는 에너지 공급이 부족하여 박막의 결정화를 저해하는 요인으로 작용하게 된다.

3.2 작용하중과 접촉깊이 관계

작용하중과 접촉 깊이의 관계는 Fig. 5에서 보는바와 같이 400℃에서 제조되어 결정성이 가장 좋은 Si(111)과 Si(100)기판의 ZnO박막에 대해서 1g, 10g, 100g의 하중으로 실험하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 모든 실험에서 Si(100)을 기판으로 사용한 재료가 Si(111)을 기판으로 사용한 재료에 비해 큰 변위를 나타내었다. 이것은 Si(111)과 Si(100)의 결정면의 차이에 의해 생긴 결과로서, ZnO/Si(111)박막이 ZnO/Si(100)박막보다 ZnO결정이 잘 형성되었기 때문이다. 실험으로부터 여러 작용하중에 따른 실험의 최대변위의 차이가 기판에 따라 다르게 나온다는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 박막두께가 400 ㎚인 것을 감안하면 작용하중 1g의 경우에는 기판의 종류에 따른 ZnO박막의 특성을 나타내고, 100g의 경우에는 사용된 두 종류의 Si기판의 특성을 나타내는 것으로 생각되어진다. 그리고 작용하중 10g의 경우에는 최대변위가 650㎚정도가 되며, 압자는 박막을 통과하여 기판을 침입한 상태가 된다. 그러나 이 경우는 작용하중이 1g인 경우와 비슷한 양상을 나타낸다. 이것은 ZnO와 Si기판의 경계층으로부터 250㎚내에서는 박막의 영향이 우세한 것으로 판단된다.

3.3 경도와 작용하중의 관계

400℃에서 제조된 ZnO/Si박막에 대한 경도와 작용하중의 관계를 Fig. 7에 나타내었다. 두 기판 모두 경도는 증가하다가 조금의 차이로 감소하는 경향을 보였다. 1g의 하중이 작용하여 압자가 400 nm두께인 ZnO박막보다 작은 250 nm정도 침

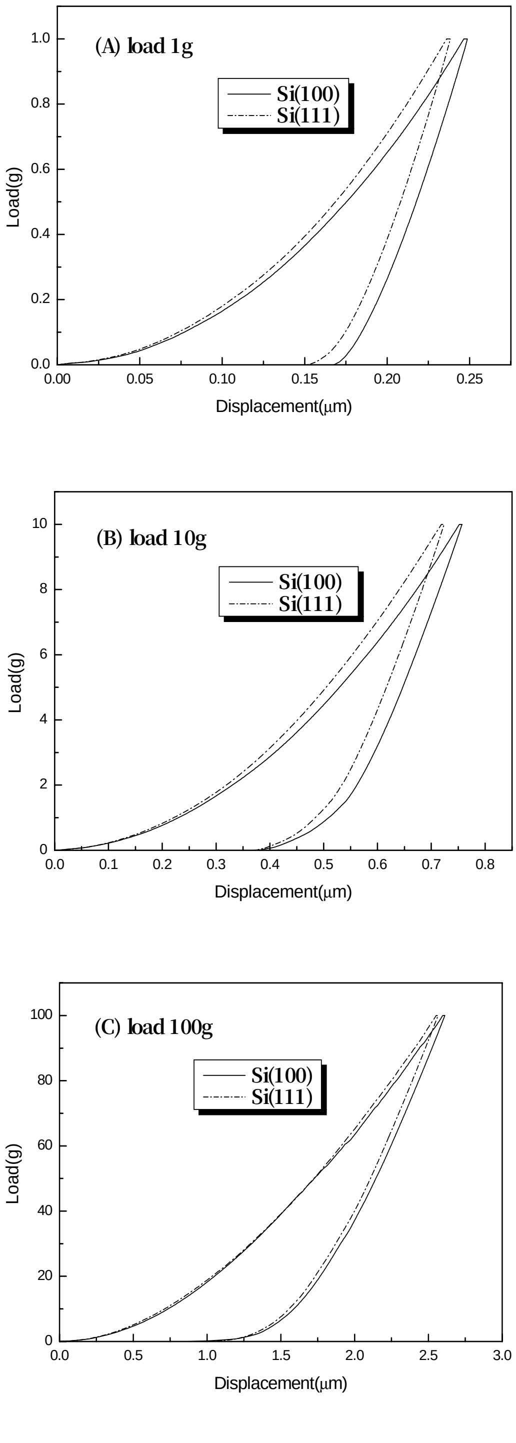

Fig. 6 Load-Displacement data of ZnO/Si(100,111) thin film fabricated at 400℃ (A) load 1g (B) load 10g (C) load 100g

투한 경우는 실험결과가 ZnO박막에 대한 경도를 나타내지만, 10g과 100g의 경우에는 최대변위가 650㎚, 2500㎚로 인덴터의 압자가 Si기판을 침입

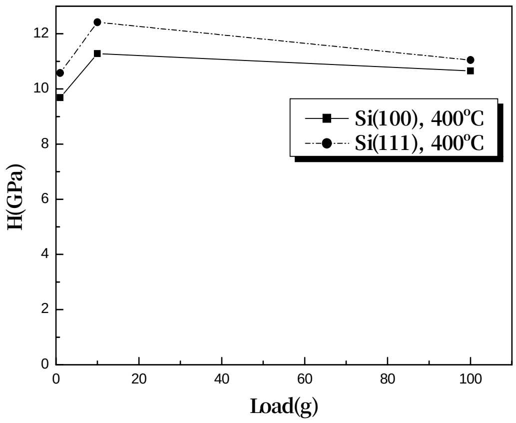

Fig. 7 Relation between hardness and applied load

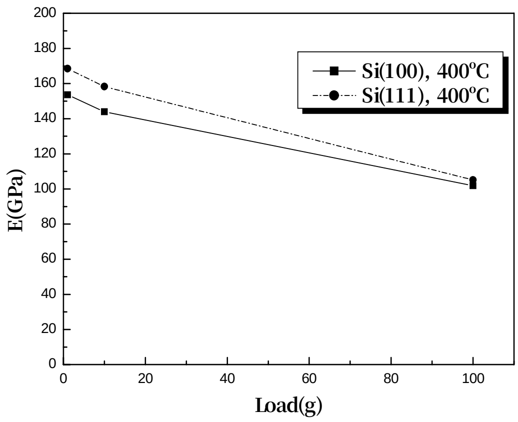

Fig. 8 Relation between elastic modulus and applied load

하여 기판의 경도를 측정하였기 때문에 감소한 것으로 판단된다. 또한 작용하중 10g과 100g의 두 가지 경우 모두 Si기판의 경도를 측정한 것이지만, 서로 다른 경도 값을 나타내었다. 이것 또한 작용하중과 접촉깊이의 결과와 마찬가지로 경계면으로부터 250㎚내의 기판은 박막의 영향을 받고 있기 때문이라고 생각된다.

3.4 탄성계수와 작용하중의 관계

탄성계수와 작용하중의 관계를 Fig. 8에 나타내었다. ZnO/Si(111)박막이 ZnO/Si(100)박막보다 더 큰 탄성계수를 가지는 것을 확인하였고, 탄성계수는 각각 다른 기울기로 감소하는 경향을 보였다. 이것은 ZnO/Si(111)박막의 결정성이 ZnO/Si(100)박막의 결정성보다 양호하다는 것을 나타내고 있다. ZnO의 결정구조는 hexagonal구조이므로 ZnO의 격자들이 Si(111)면상에서 보다 쉽게 배열할 수 있다. 그러므로 ZnO/Si(111)박막의 탄성계수가 ZnO/Si(100)박막의 탄성계수보다 큰 사실을 이해할 수 있으며, 아울러 박막을 제작할 때 사용된 기판의 종류에 따라 박막의 특성이 결정된다는 사실을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 Si(111), Si(100)의 두 종류의 기판에 ZnO박막을 PLD방법으로 성막시키고, XRD를 이용하여 박막의 결정구조를 조사하였다. 그리고, 작용하중 1 g, 10 g, 100 g으로 ZnO/Si(111)과 ZnO/Si(100)박막에 대해 나노인덴테이션 기법을 이용하여 경도와 탄성계수를 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) PLD방법으로 제작된 ZnO 박막은 (002) 방향으로 우선방위 성장을 하였으며, 결정성은 400℃에서 제작된 박막이 가장 우수하였다.

(2) Si(111)기판에 성장된 ZnO박막이 Si(100)기판에 성장된 박막보다 결정화가 잘 형성되었으며, Si(100)위에 성장된 박막이 Si(111)에 성장된 박막보다 더 큰 변위를 나타내는 것을 확인하였다

(3) 경도는 작용하중이 증가함에 따라 증가하다가 감소하는 경향을 보였으며, 박막과 기판의 경계층에 대한 경도의 차이점을 확인할 수 있었다. 결정화가 잘 형성된 ZnO/Si(111)박막의 경도가 ZnO/Si(100)박막의 경도보다 큰 값을 나타내는 것을 확인하였다.

(4) 작용하중이 커질수록 탄성계수가 감소하는 것을 확인하였으며, ZnO/Si(111)의 박막이 ZnO/Si(100)의 박막보다 더 큰 탄성계수 값을 나타내는 것을 확인하였다.

후 기

본 연구는 과학기술부·한국과학재단에서 지정한 지역협력연구센터(RRC)인 동의대학교 전자세라믹스센터와 BK21사업의 지원을 받았습니다.

참고문헌

(1) Makino, T., Isoya, G., Segawa, Y., Chia, C. H., Yasuda, T., Kawasaki, M., Ohtomo, A., Tamura, K., Koinuma, H., 2000, “Optical spectra in ZnO thin films on lattice-matched substrates grown with laser-MBE method”, *J. crystal growth*, 214/215, pp. 289-293

(2) Ko, H. J., Chen, Y. F., Zhu, Z., Yao, T., 2000, “Photoluminescence properties of ZnO epilayer grown on CaF2(111) by plasma assisted molecular beam epitaxy”, *Appl. Phys. Lett.*, 76,pp. 1905-1907

(3) Ryu, Y. R., Zhu, S., Budai, J. D., Chandrasekhar, H. R., Miceli, P. F., and White, H. W., 2000, “Optical and structural properties of ZnO films deposited on GaAs by pulsed laser deposition“, *J. Appl. Phys*, 88,pp. 201-204

(4) J.Malzbender, G.de With, J.M.J. den Toonder, 2000, “Elastic modulus, indentation pressure and fracture toughness of hybrid coatings on glass”, *Thin Solid Films*, 366,pp. 139-149

(5) S. Suresh, A. E. Giannakopoulos, 1998, “A new method for Estimating residual stresses by Instrumented sharp Indentation”, *Acta mater*, Vol. 46, No. 16,pp. 5755-5767

(6) J. H. Han, 2002, “Principal and Application of Nanoindentation Test”, *Journal of the KSME*, Vol. 42, No. 11,pp. 48-54

(7) E. G. Herbert, G. M. Pharr, W. C. Oliver, B. N. Lucas and J. L. Hay, 2001, “On the measurement of stress-strain curves by spherical indentation”, *Thin Solid Films*, Vol. 398-399, pp. 331-335