

PLD법을 이용한 Buffer Layer 증착온도에 따른 As-doped ZnO 박막의 특성

이홍찬*^{**,**} · 심광보** · 오영제*[†]

Characteristics of As-doped ZnO thin films with various buffer layer temperatures prepared by PLD method

Hong-Chan Lee*^{**,**}, Kwang-Bo Shim**^{**,**}, and Young-Jei Oh*[†]

Abstract

Highly concentrated p-type ZnO thin films can be obtained by doping of N, P and As elements. In this study, undoped ZnO buffer layers were prepared on a (0001) sapphire substrate by a ultra high vacuum pulsed laser deposition(UHV-PLD) method. ZnO buffer layers were deposited with various deposition temperature(400~700 °C) at 350 mtorr of oxygen working pressure. Arsenic doped(1 wt%) ZnO thin films were deposited on the ZnO buffer layers by UHV-PLD. Crystallinity of the samples were evaluated by X-ray diffractometer and scanning electron microscopy. Optical, electrical properties of the ZnO thin films were estimated by photoluminescence(PL) and Hall measurements. The optimal condition of the undoped ZnO buffer layer for the deposition of As-doped ZnO thin films was at 600 °C of deposition temperature.

Key Words : ZnO thin film, buffer layer, pulsed laser deposition, photoluminescence, p-type ZnO

1. 서 론

ZnO 박막은 넓은 에너지 밴드갭(3.37 eV)과 큰 엑시톤 바인딩 에너지를 갖고 있어 광학적 특성이 우수하므로 UV/blue LED 및 LD와 같은 단파장 영역의 소재로 연구되고 있다. 상온에서 ZnO 엑시톤 결합에너지는 59 meV로 기존의 GaN(28 meV), ZnSe(20 meV)등에 비해서 상당히 커 엑시톤 이용 광소자 응용의 경우 높은 진동자 강도(oscillator strength) 고휘효율, 고속의 광소자 성능을 기대할 수 있다^[1-4]. 또한 ZnO는 적외선에서 가시광선 영역까지 투명하고 전기전도성이 크므로 태양 전지용 투명 전극 및 반도체 특성을 이용한 가스센서, 자외선 차단막과 센서, 전계방출 디스플레이(field emission display)등 여러 분야로 응용되고 있다^[5]. 일반적으로 ZnO성장애 사용되고 있는 방식으로는 펄스형 레이저 증착^[6], 스퍼터링^[7], 분자선 적층 성장^[8],

유기금속화학 기상법^[9], 기상운송법(Vapor Transport Methods)^[10]등으로 연구되고 있다. 특히, PLD는 타겟과 타겟에서 발생하는 고온의 기상 플라즈마가 동일한 조성을 갖기 때문에 복잡한 다성분계 박막 증착시 조성 조절이 용이하며, 플라즈마 입자들의 높은 활동도로 인해 다른 증착 시스템에 비해 상대적으로 저온에서 증착이 가능하다. 일반적으로 고온의 플라즈마는 타겟 표면 수직 방향에 원뿔 모양으로 형성된다. 박막을 증착함에 있어 레이저가 펄스형태로 조사되면 타겟의 온도 증가를 막을 수 있고, 또한 높은 에너지원의 레이저를 만들 수 있다는 장점 때문에 산화물 반도체인 ZnO박막의 제조에 가장 적합한 방법이라고 할 수 있다. ZnO를 이용한 고효율의 광재료 응용을 위하여 반드시 실현되어야 하는 근본적인 문제점으로 재현성 있는 고농도의 p-type ZnO 박막의 성장법 개발이다. N, P, As등의 V족 원소 dopant를 이용하여 산소자리를 치환하여 Zn과 결합하면 p-type ZnO의 성장을 기대할 수 있다.

본 연구에서는 PLD 법을 이용하여 undoped ZnO buffer layer를 성장시키고, 그 위에 As를 dopant로 사용한 ZnO 박막을 증착하였다. undoped ZnO buffer layer의 증착온도가 As-doped ZnO에 미치는 특성을 알아보

*한국과학기술연구원 박막재료연구센터 (Thin Film Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology)

**한양대학교 세라믹공학과 (Department of Ceramic Engineering, Hanyang University)

[†]Corresponding author: yongjei@kist.re.kr

(Received : January 17, 2006, Accepted : January 26, 2006)

기 위하여 400~700 °C에서의 조건으로 undoped ZnO buffer layer를 증착시킨 후 700 °C에서 As-doped ZnO 박막을 다시 증착하여 결정성, 광학적, 전기적 특성에 대한 연구를 실시하였다.

2. 실험 방법

PLD 챔버 내 펄스 레이저는 KrF 가스를 사용하는 Lambda Physik사의 COMPex 102 엑시머 레이저로서 $\lambda = 248 \text{ nm}$ 의 자외선 빔을 발생시키고, 펄스당 최대에너지는 365 mJ이다. 레이저 빔은 광학거울과 포커싱 렌즈를 통하여 타겟 표면에 45°로 입사시켰다. 분위기 가스는 고순도(5 N) 산소가스를 Purifier를 거쳐 MFC를 통하여 VCR 타입의 가스관을 통하여 증착조로 공급하였으며, 증착분위기에 맞는 진공을 조절하기 위하여 증착조와 펌프 사이의 진공도 조절 밸브를 장착하여 고진공 펌프의 무리한 부담을 덜 수 있게 설계하였다. 증착 후 타겟 홀더를 회전시킴으로서 레이저 빔이 연속적으로 타겟의 새로운 면에 입사되었고, 타겟 표면의 roughening과 defradation을 줄일 수 있었다. 이 시스템은 터보분자펌프를 사용하여 $5 \times 10^{-8} \text{ torr}$ 까지 배기하며 초고진공을 형성할 수 있게 내부 플랜지간의 연결은 구리 가스켓 타입과 분위기 가스의 증착조의 공급은 VCR 타입의 배관을 이용하였으며, 기판의 장입은 시편 장입조를 통하여 초고진공 증착조 장입될 수 있도록 제작하였다. 본 실험은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 PLD 챔버를 구형으로 설계·제작하였다.

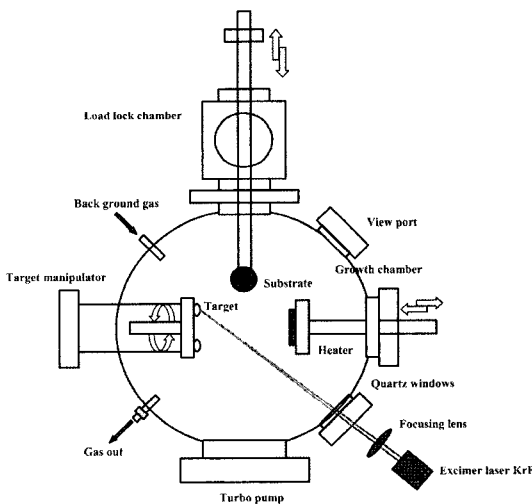


그림 1. ZnO 박막제작용 PLD 시스템 구성도
Fig. 1. Schematic diagram of PLD system for the ZnO thin film growing.

타겟은 각각 순도 99.999 % undoped ZnO와 1 wt%의 As이 함유된 ZnO 타겟을 사용하였다. 작동압력은 350 mTorr로 고정하였으며, undoped ZnO의 증착온도는 400~700 °C로 실시하였고 형성된 박막 결정의 안정화를 위하여 챔버내에서 700 °C에서 30분간 어닐링하였다. 어닐링 후 700 °C에서 As-doped ZnO를 증착하였다. 기판은 (0001) 사파이어($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)를 세척하여 시편장입조를 통하여 증착조로 장입을 하였고, 분위기 가스는 O_2 를 350 mTorr를 흘려주며 레이저 파워는 200 mJ를 유지하면서 증착하였다.

박막의 결정성은 Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ source의 XRD로 측정하였고, 관찰한 ZnO(0002) peak에 대한 2 θ 의 FWHM는 High Resolution Multi-purpose XRD(D8 Discover : Burker ASX)를 이용하였다. 박막의 광학적 특성은 상온에서의 Photoluminescence(PL)을 측정하였다. 여기광원으로는 325 nm의 He-Cd 레이저를 사용하며, 여기강도는 20 mW에서 2 W의 범위에서 사용하였다. 레이저에서 나온 빛은 광학초퍼(optical chopper)를 거쳐 시료로 입사되며, 시료로부터 나온 발광 빛은 초점거리가 0.75 nm인 monochromator로 분광 후, 분광기의 grating을 거쳐서 나온 광학적 신호는 다시 광증폭관(photomultiplier tube:PMT)으로 감지하여 전기적인 신호로 변환 후 lock-in amplifier를 이용하여 컴퓨터로 입력되도록 하였다. 표면 미세구조를 관찰하기 위해 FE-SEM(s-4200 Hitachi co.)을 사용하였고, roughness는 AFM(atomic force microscope)을 측정하였다. SIMS를 통해 박막의 depth profile를 측정하였다. 박막의 전기적 특성을 평가하기 위하여 Van der pauw법을 이용, 5300G의 자기장하에서 Hall 측정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

증착 온도별 ZnO 버퍼층의 결정 구조를 확인하기 위해서 $\theta - 2\theta$ XRD 측정을 하였고, Fig. 2에 나타내었다. 증착된 모든 온도에서 $2\theta = 34.36^\circ$ 의 (002)변과 $2\theta = 36.16^\circ$ 의 (101)면의 회절 패턴을 보여주고 있으며 (002)면이 주된 피크로 나타났고, 기판으로 쓰인 사파이어 peak이 약하게 관찰되었다. Undoped ZnO 버퍼층의 증착 온도가 높아짐에 따라 X선 피크 강도가 크게 증가하였으며, peak 모양도 sharp해져 결정이 잘 성장되어짐을 알 수 있었다. undoped ZnO 버퍼층의 증착온도가 600 °C인 경우 ZnO 결정들이 표면에너지가 가장 낮은 면인 (002)변으로 주상모양의 우선 방위성장을 시작하게 되며, FWHM의 값도 600 °C에서 가장 낮게 측정되어 기판과 박막사이의 lattice mismatch로 인한

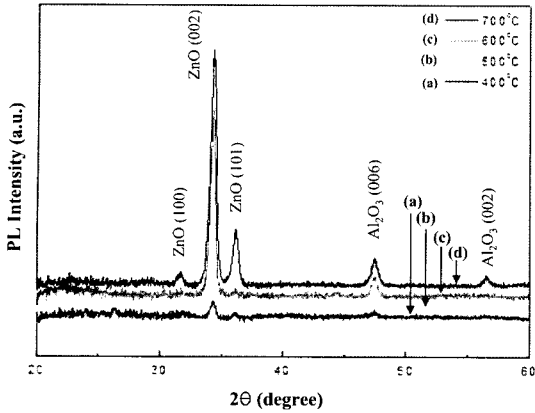


그림 2. 버퍼층의 증착온도에 따른 ZnO 버퍼 박막의 X선 회절 패턴
 Fig. 2. XRD patterns of ZnO buffer layers films deposited with various deposition temperatures.

인장응력이 거의 소멸하여 ZnO 본래의 격자상수 값으로 회복되었다고 예상할 수 있다. 700 °C에서는 2차상으로 보이는 그 외의 불규칙한 peak가 관찰되었다. Fig. 4에서의 SEM 결과로부터 ZnO 버퍼층 증착온도가 올라감에 따라 결정립의 크기가 증가함을 알 수 있다.

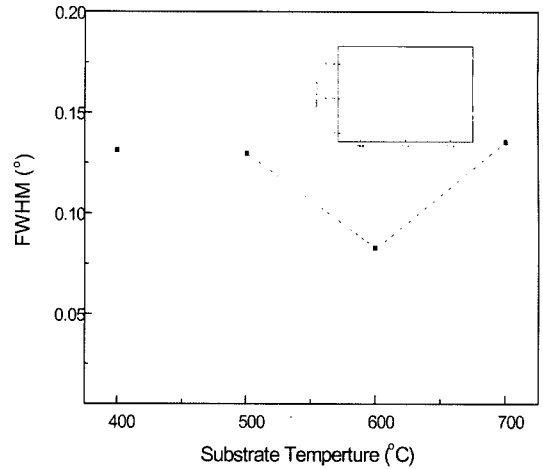


그림 3. 증착온도에 따른 ZnO 박막의 FWHM 값
 Fig. 3. XRD-rocking curves of the As doped ZnO thin films with the ZnO buffer layers deposited with various deposition temperatures.

PLD로 제조한 ZnO 박막의 증착 온도에 따른 표면 거칠기를 측정하기 위해 박막의 성장 표면을 AFM으로 측정하였다(Fig. 5). Fig. 5에서와 같이 박막 증착 온도를 변화 시키면서 측정된 RMS 값을 Fig. 5에 보

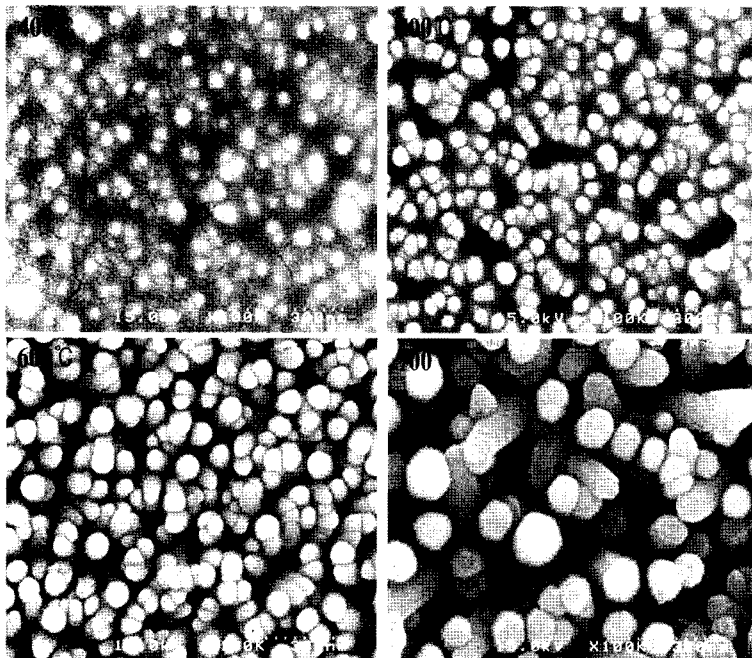


그림 4. PLD법을 이용해 증착온도에 따른 undoped ZnO 버퍼층위에 증착한 As-doped(1 wt%) ZnO 표면의 FE-SEM사진
 Fig. 4. SEM top images of the As-doped(1 wt%) ZnO thin films on undoped ZnO buffer layers as a function of various temperature by PLD method.

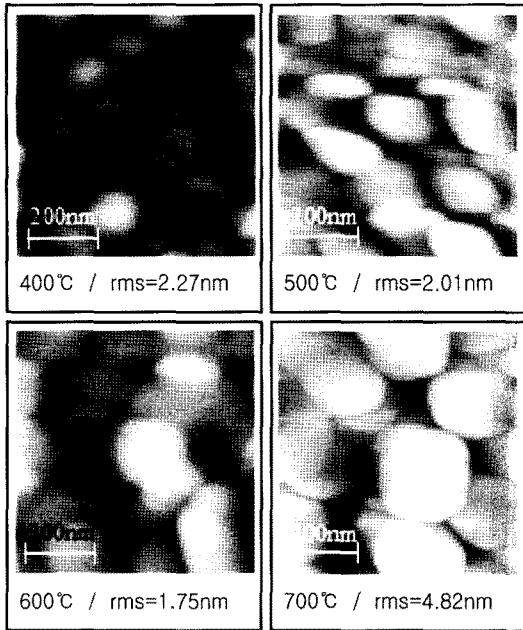


그림 5. PLD 법을 이용해 증착온도에 따른 undoped ZnO 버퍼층위에 증착한 As-doped(1 wt%) ZnO 표면의 AFM 사진
 Fig. 5. AFM image of the As-doped(1 wt%) ZnO thin films on undoped ZnO buffer layers as a function of various temperature by PLD method.

클수록 노광에 의한 난반사가 심하므로 etching 할 때 문제점이 발생한다. 그러므로 입자가 치밀할수록 소재 제작시 이러한 문제점을 발생하지 않도록 rms 값이 낮은 박막을 제작해야 한다. 그림에서 보듯이 ZnO 버퍼층의 증착온도별 rms 값에 따라 크게 차이를 알 수 있었다. 온도가 400~500 °C 증가하면서 rms 값이 낮아지다가 700 °C에서 다시 급격하게 상승함을 알 수 있었다. 이는 박막내부에 결함감소나 박막의 치밀화 뿐만 아니라 ZnO 버퍼층의 온도별 조건에 의해 결정의 변화와 잔류응력에 의한 선형전이(linear transitions)를 형성시켜 표면이 undoped ZnO 버퍼층의 증착온도에 따라서 크게 변화된 것으로 생각된다. 특히, 700 °C에서의 급격한 변화는 ZnO가 고온에 민감하게 변화하기 때문이다.

PL 측정을 통한 undoped ZnO 버퍼층의 증착온도에 따른 As doping ZnO 박막의 광특성을 분석한 결과를 Fig. 6에서 보여주고 있다. 400~700 °C에서 증착된 박막의 PL 스펙트럼으로부터 378 nm의 밴드갭 근처의 near band edge(NBE) 광방출이 측정되고 있으며, ZnO 버퍼층의 증착 온도가 상승함에 따라 NBE 피크 강도

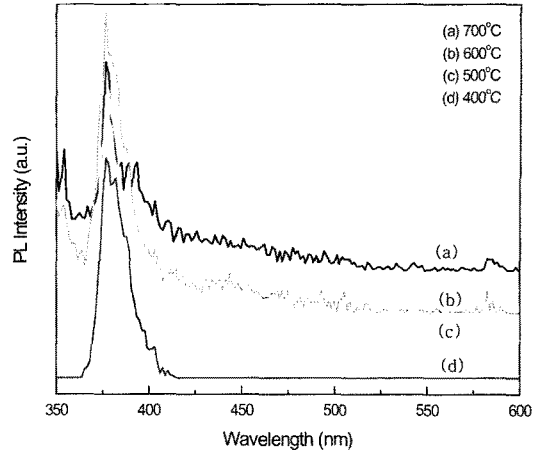


그림 6. Undoped ZnO 버퍼층의 증착온도에 따른 As-doped ZnO 박막의 PL 특성
 Fig. 6. PL spectra of the As-doped ZnO thin films on the undoped ZnO buffer layer as a function of deposition temperature.

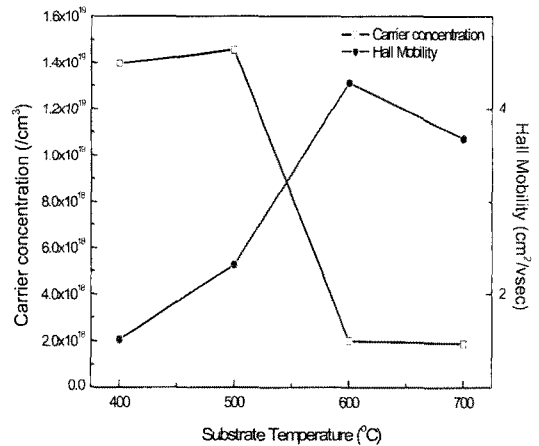


그림 7. 버퍼층의 증착온도에 따른 As-doped ZnO 박막의 전하농도와 홀 이동도
 Fig. 7. Carrier concentrations and Hall mobilities of the As-doped ZnO thin films as a function of deposition temperature of the buffer layers.

가 증가함을 알 수 있었다.

Undoped ZnO 버퍼층의 증착온도별 전기적 특성을 평가하기 위하여 Hall 측정을 하였다. Fig. 7은 증착온도별 carrier concentration와 hall mobility를 측정된 것이다. 모든 박막들이 donor level을 형성하는 O vacancy와 침입형 Zn 등의 결함에 의해 n형 전기전도도를 나타내었고, 400, 500 °C에서는 기판과 박막사이의 결함으로 인해 10^{19} cm^{-3} 이상의 높은 background 운반자

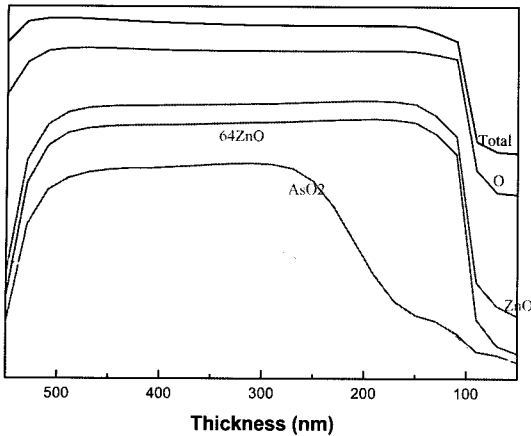


그림 8. PLD법으로 undoped ZnO 버퍼층위에 증착한 As-doped(1 wt%)의 SIMS 분석
Fig. 8. SIMS of the As-doped(1wt%) ZnO film on undoped ZnO buffer layer by PLD.

농도를 보였다. 그러나 hall mobility는 ZnO buffer layer 온도가 600 °C 이상으로 상승할 경우 급격히 증가하였으며, 600 °C 이상의 온도에서는 완만하게 감소함을 알 수 있다. 이는 undoped ZnO 버퍼층의 증착온도가 증가함에 따라 As-doped ZnO의 결정성이 향상됨으로 인하여, 박막내의 O vacancy와 침입형 Zn 등의 n형 결함농도가 감소하기 때문으로 생각된다. 이 결과는 앞에서 설명한 XRD 및 PL 결과와도 잘 일치함을 알 수 있다. SIMS를 통해 buffer layer와 As-doped ZnO 층의 확연한 구분을 확인 할 수 있었다(Fig. 8).

4. 결 론

본 연구에서는 (0001)면 사파이어 기판위에 Ultra High Vacuum Pulsed Laser Deposition(UHV-PLD)법으로 undoped ZnO 버퍼층을 증착시켰다. 증착조건에서 undoped 증착시의 산소분압은 350 mtorr로 고정하였고, 증착온도는 400~700 °C로 변화시켰으며, 그 위에 As (1 wt%)를 dopant로 이용한 ZnO 타겟을 사용하여 700 °C에서 증착시킨 p-type ZnO 박막의 특성을 조사한 결과 600 °C에서 (002)방향으로의 c-축 우선배향성과 결정성이 가장 좋았고, PL 또한 600 °C에서 증착할 경우 가장 우수하였다. Hall mobility 특성도 600 °C 부

근에서 급격히 증가하였으며, As-doped ZnO 박막 증착을 위해 가장 안정된 undoped ZnO 버퍼층의 증착온도는 600 °C이었다.

참고 문헌

- [1] Y. H. Leung and A. B. Djuricic, "Changing the shape of ZnO nanostructures by controlling Zn vapor release: from tetrapod to bone-like nanorods", *Chem. Phys. Lett.*, vol. 385, pp. 155-159, 2004.
- [2] X. L. Hu, Y. J. Znu, and S. W. Wang, "Sonochemical and microwave-assisted synthesis of linked single-crystalline ZnO rods", *Materials. Chem. Phys.*, vol. 88, pp. 421-426, 2004.
- [3] Y. Dai, Y. Zhang, and Z. L. Wang, "The octa-twin tetragel ZnO nanostructures", *Solid State Commun.*, vol. 126, pp. 629-633, 2003.
- [4] J. D. Albrecht, P. P. Ruden, and S. Limpijumng, "High field electron transport properties of bulk ZnO", *J. Appl. Phys.*, vol. 86, pp. 6864-6867, 1998.
- [5] Y. W. Zhu, H. Z. Zhang, X. C. Sun, S. Q. Feng, J. Xu, and Q. Zhao, "Efficient field emission from ZnO nanoneedle arrays", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, pp. 144-146, 2003.
- [6] V. Craciun, J. Geretovsky, I. W. Boyd, J. Elders, and J. G. E. Gardeniers, "Growth of ZnO thin films on GaAs by pulsed laser deposition", *Thin Solid Films*, vol. 259, pp. 1-4, 1995.
- [7] Q. P. Wang, D. H. Zhang, Z. Y. Xue, and X. J. Zhang, "Mechanisms of green emission from ZnO films prepared by rf-magnetron sputtering", *Optical Materials*, vol. 26, pp. 23-26, 2004.
- [8] K. Iwata, P. Fons, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, K. Nakahara, T. Tanabe, and H. Takasu, "ZnO growth on Si by radical source MBE", *J. Cryst. Growth*, vol. 214, pp. 50-54, 2000.
- [9] M. C. Jeong, B. Y. Oh, W. Lee, and J. M. Myoung, "Comparative study on the growth characteristics of ZnO nanowires and thin films by metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD)", *J. Cryst. Growth*, vol. 268, pp. 149-154, 2004.
- [10] R. Tena-Zaera, M. C. Martinez-Tomas, and S. Hasani, "Study of the ZnO crystal growth by vapour transport methods", *J. Cryst. Growth*, vol. 270, pp. 711-721, 2004.



이 흥 찬

- 2003년 밀양대학교 재료공학과(공학사)
- 2006년 한양대학교 세라믹공학과 (공학석사)
- 2003년~현재 한국과학기술연구원 박막재료연구센터 학생연구원
- 주관심분야 : LED용 ZnO 박막, 광센서



심 광 보

- 1983년 한양대학교 무기재료공학과 (공학사)
- 1985년 한양대학교 무기재료공학과 (공학석사)
- 1994년 영국 Brunel university 재료공학(공학박사)
- 1995~97년 한양대학교 부속 세라믹소재 연구소 Post. Doc.
- 1997년~현재 한양대학교 응용화학공학부 세라믹공학과 부교수
- 2003년~현재 한양대학교 부속 세라믹소재 연구소장
- 주관심분야 : 전자세라믹 재료 구조 분석 및 나노구조 제어



오 영 제

- 1977년 연세대학교 세라믹공학과(공학사)
- 1979년 연세대학교 세라믹공학과 (공학석사)
- 1987년 연세대학교 세라믹공학과 (공학박사)
- 1988~89년 미국 일리노이즈 대학(Urbana-Champaign) 포스트닥
- 1982년~현재 KIST 재료연구부 책임연구원
- 2000년 KIST 신산업창업보육센터장
- 2002년 Academician, International Academy of Engineering
- 주관심분야 : 화학센서, 광센서 및 기능성 나노재료