Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 21, No. 9, p. 818, September 2008.

논 문 21-9-7

# 분리형 펄스 레이저 증착법을 이용한 ZnO 박막의 특성에 관한 연구

# Preparation of High Quality ZnO Thin Films by Separated Pulsed Laser Deposition

박상무[1,a], 이붕주[2]
(Sangmoo Park[1,a] and Boongjoo LEE[2])

**Abstract**

The Separated Pulsed Laser Deposition (SPLD) technique uses two chambers that are separated by a conic metallic wall with a central orifice. The pressures of ablation chamber and deposition chamber were controlled by the differential vacuum system. We deposited zinc oxide (ZnO) thin films by SPLD method to obtain high quality thin films. When the bias voltage of +500 V was applied between a substrate and an orifice, the ZnO thin film was deposited efficiently. The deposited ZnO thin film at ablation chamber gas pressure of Ar 5 mTorr showed the sharpest ultraviolet absorption edge indicatory the band gap of about 3.1 eV. ZnO thin films were deposited using effect of electric and magnetic fields in the SPLD method. E×B drift happened by an electric fields and a magnetic fields, activated plasma plume, as a result the film surface became very smooth. When the bias voltage of +500 V and magnet of 0.1 T were applied the ZnO thin films surface state showed high quality. Grain size was 41.99 nm and RMS was 0.84 nm.

**Key Words** : ZnO, SPLD(Separated pulsed laser deposition)

## 1. 서 론

전기적·광학적으로 뛰어난 특성을 가지는 ZnO는 지금까지 기초·응용의 양면으로부터 많은 연구가 진행되고 있다[1-3]. ZnO는 3.37 eV의 넓은 밴드갭 반도체이며, 직접 천이형의 반도체로 매우 우수한 물성을 가지고 있다[4]. 그 때문에 자외선 영역으로의 발광이 가능하게 되어, 청색 발광 다이오드(LED)나, 반도체 레이저의 응용이 기대되고 있다. 단파장 레이저의 새로운 반도체 재료로서 ZnO 외에 질화 갈륨(GaN)도 이와 같이 연구되고 있지만, 아직 가격적으로나 성능적으로 충분하지 않기 때문에, 가까운 장래 GaN에 대신하는 재료로서 기대되고 있다. ZnO는 GaN나 다른Ⅱ－Ⅳ족화합물 반도체와 비교해서, 여기자 결합 에너지가 60 meV로(와) 현격히 크며(GaN : 24 meV) 실온(25 meV)에서도 안정된 여기자가 존재해, 보다 단색성이 뛰어난 광자의 방출이 가능하고, 고효율인 여기자 발광이 가능해진다[4,5].

그러나, 뛰어난 조건을 가지면서도 현재까지 반도체 분야에서 응용이 이루어지지 않고 있는 것은, ZnO가 Zn와 O의 증기압의 차이에 의해 격자간 사이트에 있어서의 아연 과잉인 조성이 되기 쉽고, 또 결정 구조 내에 있어 산소 결손이 생겨 통상 n형 전도성을 나타내기 때문이다. 이 때문에 광 반도체

1. Graduate school of Science and Technology, Kumamoto University
(2-39-1 Kurokami, Kumamoto 860-8555, Japan)
2. 남서울대학교 전자공학과
a. Corresponding Author : nobles75@hotmail.com
접수일자 : 2008. 7. 25
1차 심사 : 2008. 8. 19
심사완료 : 2008. 8. 22

디바이스에의 응용에는 p-n접합에 의한 전계 발광(Electro luminescence : EL)이 조건이지만, p형의 반도체 특성을 지니는 ZnO(의) 제작의 재현성이 떨어지기 때문이다[6].

여러 다양한 박막제조 공법 가운데 Pulsed Laser Deposition (PLD)에 의한 박막제조법은 고온산화물 초전도체가 발견된 이후 크게 주목되어 그 연구가 급속도로 진전되고 있다. PLD법은 광화학적으로 타겟으로부터 여기 시킨 여기원자나 분자, 활성 라디칼 등의 수 eV의 운동에너지를 가진 활성입자를 이용한 것으로, 장점으로는 다양한 가스 종류를 가지고 넓은 분위기압 범위에서 다성분계 재료의 박막 형성이 가능하며 화합물이나 금속의 타겟을 이용하여 다양한 박막의 제작이 가능하다[7]. 하지만 PLD법은 증착 면적이 작아 대면적화가 어렵고, 물방울형상(Droplet)이 발생하기 쉬우며 carrier 가스의 이용에 한계가 있어 박막의 조성 변화가 다양하지 못하다는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는, 통상의 PLD법을 개량해 분리형 펄스 레이저 증착법(Separated Pulsed Laser Deposition : SPLD)을 개발했다. 본 장비의 특징은 ZnO 용발부와 증착부를 orifice 를 사용하여 분리하고, 전계와 자계 또는 분위기 가스와 압력을 독립적으로 제어할 수 있는 SPLD 방법을 활용하여, 한층 더 전계 및 자계를 발생시켜 고품질인 ZnO 박막의 제작하였다[8].

본 논문은 분리형 펄스레이저 장비의 ZnO 어브레이션 프름의 발광 스펙트럼과 어브레이션 프름의 이미지상을 ICCD카메라를 통해 2차원 동적 특성을 관측하므로써 분광 스펙트럼의 시간분해 특성을 이해하며 산소 압력에 따른 프름의 평균 비행 속도와 증착부에서의 E×B 드리프트의 계산을 통해 전계와 자계의 효과가 박막에 미치는 영향을 보고자 한다.

## 2. 실험 방법

SPLD법은 통상의 PLD법을 개량하여 보다 다양한 공정변수를 가능하여, 고순도 박막을 증착하기 위해 개발한 박막 제작장치이다. 그림 1에 SPLD법의 장치 개략도를 나타낸다. SPLD 장치의 특징은 타겟의 어브레이션부와 박막 증착부가, 챔버내에 석영관으로 분리화하고 있는 것에 있다. 이 때문에 어브레이션부와 박막 증착부를 개별적으로 제어할 수 있어 분위기 가스를 어브레이션부와 박막 증착부의 변화가 가능하고 분위기 가스 압력의 변화가 가능하게 되었으며 전계 및 자계를 개별적으로 인가할 수 있도록 제작되었다. 레이저는 KrF 엑시머 레이저(Lambda Physik社, 파장 248 nm, 펄스폭 25 ns, 최고 출력 850 mJ)를 이용하고 레이져 빛을 전반사 밀러(뉴포토社, 반사율 99 %이상, 직경 2 cm)로 반사시켜, 반구면 렌즈(합성 석영, 초점 거리 500 mm, 직경 50 mm)에 의해 집광시켰다. 레이저 에너지의 측정에는, 줄 미터(Lambda Physik Co.)를 사용했다.

분광 스펙트럼의 시간분해 특성을 관측하기 위해 우선, 어브레이션 챔버내에 ZnO (순도 99.999 %)을 타겟으로 설치해, KrF 엑시머 레이저(Lambda Physik社, COMPex205, 최대 에너지 2 J/cm$^2$, 파장 248 nm, 펄스폭 25 ns)를 타겟으로 조사해, 어브레이션을 실시했다. 거기에 따라 생긴 프름에 실린드리칼 렌즈에 의해 시트상(폭 40 mm, 두께 0.5 mm)으로 한 YAG 레이저 여기 색소 레이저(Lambda Physik제, ScanMate2EC, 최대 에너지 4 mJ, 펄스폭 5 ns)를 Probe 레이저로 입사 했다. 그 때 생긴 형광을 밴드 패스 필터를 통해 ICCD 카메라(Princeton Instruments, ITE/CCD)에 의해서 계측을 실시했다. 또, 어브레이션 레이져를 입사하고 나서 Probe 레이저를 입사 할 때까지의 시간 조정에는 지연 펄스 제네레이터(SRS, DG535)를 사용했다.

박막제작은 ZnO (고순도 화학, 순도 99.999 %, 5 N) 타겟을 이용하여 어브레이션 챔버는 Ar 5 mTorr, 증착 챔버는 $O_2$ 10 mTorr의 분위기에서 기판온도 400 ℃, Magnetic field 0.1T, Bias +500 V에서 성막하였다.

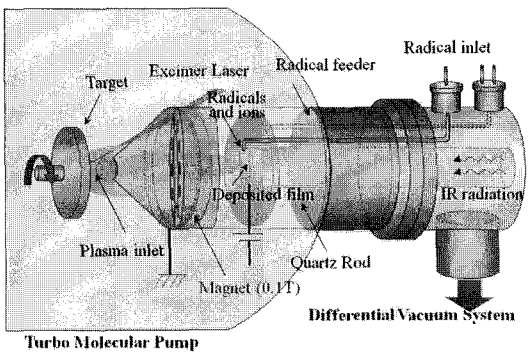



**그림 1.** SPLD의 개략도.

**Fig. 1.** A schematic of the separated pulsed laser deposition.

제작된 박막의 특성(을) 분석은 Atomic Force Microscope (AFM:SEIKO Instruments社, SPI3800N)을 통해 표면 거칠기와 Grain Size 측정을 하였고 박막의 결정화는 X-ray Diffraction (XRD: RIGAKU 社, RINT 2200/PC)를 통해 분석을 실시 하였다. 또한 광학적 특성 분석을 위해 UV/Vis Spectrophotometer (SHIMAZU社, UV-160)를 통해 투과률 측정을 통해 Tauc's plot의 계산식에 의해 Optical Band-gap을 산출하였다.

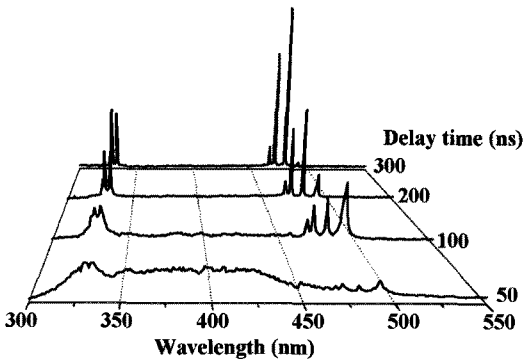



**그림 2.** ZnO의 발광스펙트럼.

**Fig. 2.** Emission spectra of ZnO.
($E_L$ = 2 J/cm$^2$, $P_{O2}$ = 5 mTorr)

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 분광 스펙트럼

그림 2에서 $E_L$ = 2 J/cm$^2$, $P_{O2}$ = 5 mTorr에서의 ZnO 어브레이션 프름의 발광 스펙트럼을 나타내었다. 관측위치는 타겟의 표면에서 d = 5 mm에서 어브레이션 후에 $\tau_d$ = 50 ~ 300 ns에서 측정하였으며 측정파장은 λ = 300 ~ 800 nm의 영역에서 실시하였다. 어브레이션 후 50 ns에서 λ = 300 ~ 500 nm의 범위에서 강한 스펙트럼과 λ = 600 nm 근처를 중심으로 약한 스펙트럼의 파장이 관찰되었다. 이는 입사레이져에 의해 여기된 타겟 자체에서의 형광 파형이 나타나는 것이다[9]. 일반적으로 ZnO의 포토루미네슨스는 밴드 끝단에 상당한 λ = 380 nm의 자외~청색, 및 도너-억셉터 간 천이에 의한 λ = 520 nm 부근의 녹~청색의 특징적인 스펙트럼이 나타난다[10]. 또한 λ = 600 nm를 중심으로 한 적색발광은 격자 간 O원자 등과 같은 ZnO 고유의 결함에 기인한다[11]. 이러한 형광은 100 ns 후에서 약해지기 시작해서 200 ns 후에는 나타나지 않게 된다. 본 실험에 관측된 주요 스펙트럼을 표 1에 나타내었다.

**표 1.** 관측된 주요 스펙트럼.

**Table 1.** Wavelength of observed transition in ablated ZnO.

| | |
|---|---|
| Zn I | 328.2 330.3 334.6 468.0<br>474.2 481.1 636.2 |
| Zn II | 491.3 492.5 |
| O I | 496.8 543.6 660.5 |

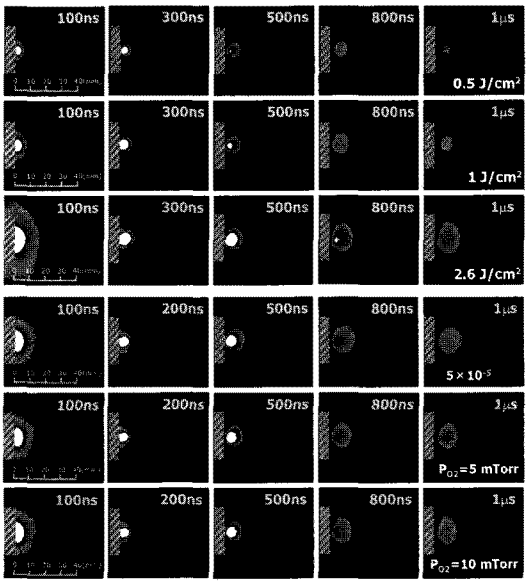



**그림 3.** ZnO 플라즈마 프룸의 ICCD 이미지 형상.

**Fig. 3.** 2D-ICCD images of ZnO plasma plume (a) at ambient oxygen gas pressure of 5 mTorr and varying fluence (b) at laser fluence of 2 J/cm$^2$ and varying ambient gas pressure.

어브레이션 프름의 이미지상을 ICCD카메라를 통해 2차원 동적 특성을 관측하였다. 그림 3에 산소 압력 ($5\times10^{-5}$ Torr, 5~10 mTorr)과 레이져 에

너지 (0.5~2 J/cm$^2$)의 조건하에서 ZnO의 프라즈마 프름이 진행되는 모습을 나타내었다. 어브레이션 후 $\tau_d$ = 100 ns에서 ZnO 타겟 표면 전체에 걸쳐 발광이 관측되는 것은 입사레이져에 의해 여기된 타겟 자체에서의 형광 파형이 나타나는 것이다. 이의 발광은 앞서 설명한 발광 스펙트럼에 기인되는 현상이다. 이후에 타겟에서의 발광은 점차 사라지며 어브레이션 프름은 점차 넓어지면서 타겟의 법선 방향으로 진진해 나가고 $\tau_d$ = 2 us후에 발광은 명확히 관측되지 않았다. 프름 사이즈는 분위기 가스 압력과 레이져 에너지에 의해 다음과 같은 수식에 의해 결정 된다.

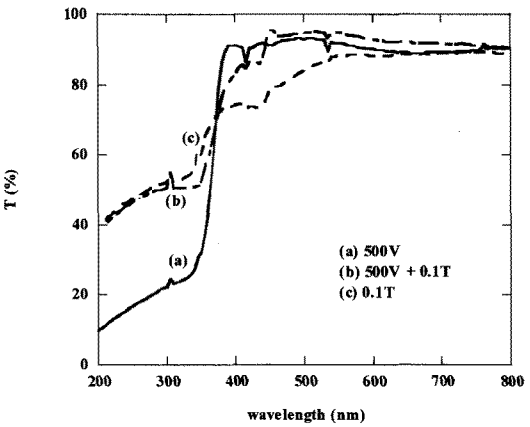
$$R \approx \left[\frac{E}{P}\right]^{\frac{1}{3r}}$$

여기서 r은 프름 안에서 원소 비열의 비율이며 P는 산소 가스 압력의 비이다. 분위기 압력이 증가하면서 프름과 산소입자와의 충돌이 증가하기 때문에, 프름의 영역이 축소하게 되고, 평균비행 속도도 감소하게 된다. 5 mTorr와 10 mTorr의 산소 분위기 압력에서 프름은 타겟 중앙으로부터 300 nm로 확대해 가면서 평균비행 속도가 $1.68\times10^4$와 $1.53\times10^4$ m/s인 것으로 각각 계산되었다.

### 3.2 ZnO의 물성 특성

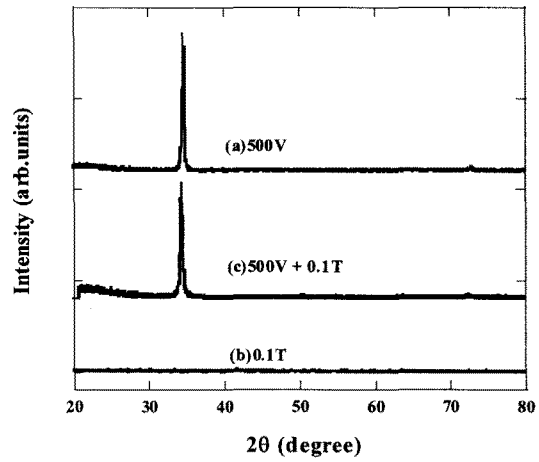
그림 4에 제작한 ZnO 박막의 투과율 특성을 나타내었다. 여기에서는(a) 전계만으로 제작한 박막의 투과율이 높아 특성이 우수하게 나타나며, Tauc's plot에 의해 계산된 광학 밴드 갭도 3.10 eV으로 제작된 박막 중에 가장 우수한 특성을 보여주고 있다. (b) 자계효과, (c) 전계+자계의 밴드 갭은 각각 (b)는 2.73 eV, (c)는 2.80 eV가 되어, 박막의 증착 효율 관점에서 보면 자계를 넣는 것보다도 전계만으로 제작하는 경우가 보다 고품위인 ZnO 박막을 얻을 수 있는 것을 알 수 있었다.

그림 5에 제작한 ZnO 박막의 XRD 피크를, 표 3에 반치폭의 비교를 나타내었다. (a)전계만으로 제작한 ZnO 박막이, (c) 전계+자계에서 제작한 박막보다 강하고 날카로운 피크를 나타내, 반치폭도 작게 나타나므로 이로 인해, (a) 전계만으로 제작한 ZnO 박막에 대해 결정성이 좋은 고품위인 박막이 증착된 것을 알 수 있다. 전계와 자계를 발생시키는 것으로 플라즈마 프름 중의 하전 입자가 ExB 드리프트로 불리는 드리프트 운동이 일어나




| 증착 조건 | Optical Band-gap |
|---|---|
| (a) 500 V | 3.10 eV |
| (b) 0.1 T | 2.73 eV |
| (c) 500 V + 0.1 T | 2.80 eV |

**그림 4.** 여러조건에서 제작된 ZnO박막의 투과율.
**Fig. 4.** Transmittance of ZnO films deposited at various condition.




| 증착 조건 | 반치 폭(FWHM) |
|---|---|
| (a) 500 V | 0.235° |
| (b) 0.1 T | No peaks |
| (c) 500 V + 0.1 T | 0.318° |

**그림 5.** ZnO 박막의 XRD 특성.
**Fig. 5.** XRD patterns of ZnO films.

그것에 의해 입자끼리의 충돌이 빈번히 되는 것으로 프룸의 활성화를 재촉해 고품위인 박막을 제작할 수 있게 되었다. ExB 드리프트에 대해 설명해 보면,

직류 전계와 직류 자계가 있는 경우, 하전 입자의 운동 방정식은

$$m\frac{dv}{dt} = q(E + v \times B)$$

으로 나타내어지며 이 식을 자계에 수직인 성분과 평행한 성분으로 나누어 생각하면

$$m\frac{dv_{\perp}}{dt} = q(E_{\perp} + v_{\perp} \times B)$$

$$m\frac{dv_{//}}{dt} = qE_{//}$$

$$m\frac{dv_c}{dt} + m\frac{dv_D}{dt} = q(v_c \times B) + q(E_{\perp} + v_D \times B)$$

$$m\frac{dv_c}{dt} = q(v_c \times B)$$

$$E_{\perp} + v_D \times B = 0$$

$$v_D = \frac{E_{\perp} \times B}{B^2}$$

으로 나타난다. 이는 E´B 드리프트로 불려지며, 자계에 수직인 전계 성분이 있으면 양쪽 모두에 수직인 방향의 속도로 드리프트 하는 것을 나타내고 있다. 그림 6에 SPLD법에 있어서의 E×B 드리프트의 개념도를 나타낸다. 자석으로부터 나온 자력선이 전계와 수직인 방향을 향했을 때 거기에 E×B 드리프트가 생기는 자석은 프라즈마 프룸을 둘러싸듯이 설치하고 있기 때문에, 퇴적부에 진입해 온 프룸중의 하전 입자는 E×B 드리프트에 의해서 회전해, 그것에 의해 입자끼리의 충돌이 증가해 프룸 전체가 활성화 시키는 것으로 박막 표면이 매끄럽고 물방울형상(Droplet)이 적은 막을 형성할 수 있었다.

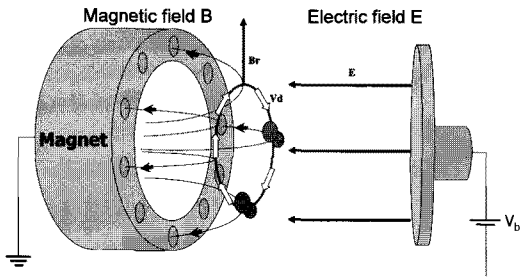



**그림 6.** SPLD의 증착챔버의 형상.

**Fig. 6.** The configuration of the deposition chamber for the SPLD.

그림 7에 제작한 박막의 AFM상을 나타내었다. 우선 중심부분을 보면, (a), (b), (c), (d) 에서 모두 박막의 형성을 확인 할 수 있었다. 박막 표면의 거칠기 정도를 나타내는 RMS표면조도는 각각 (a) 1.80 nm, (b) 1.28 nm, (c) 3.39 nm, (d) 1.74 nm였으며, 물방울(Droplet)이 거의 없는 균일한 박막이 퇴적된 것으로 판단된다. 또, 평균 입자 지름은(a) 40.78 nm, (b) 40.07 nm, (c) 39.89 nm, (d) 45.25 nm가 되어 모두 동일한 정도의 입자 지름을 가지고 있었다. 그림 7에 측정 포인트, RMS 표면조도와 평균 입자 지름의 관계에 대해 나타었다. 안쪽 부분에 대해서는 역시 플라즈마 프룸 중심부에 가까운 것으로부터 퇴적 상황은 양호하다라고 말할 수 있다. 외측 부분에 대해 보면, RMS는 (a) 7.13 nm, (b) 6.30 nm, (c) 4.00 nm, (d) 3.01 nm가 되어, 안쪽 부분보다 표면거칠기가 크게 증가하였다. 또 외측 부분에는 드롭 렛의 형성이 확인되고 있어 평균 입자 지름도(a) 62.52 nm, (b) 72.36 nm, (c) 65.86 nm, (d) 42.99 nm로 커지는 경향을 나타내었다. 프라즈마 프룸으로 부터 먼 외측 부분에서는 프룸이 닿기 어렵고, 프룸 중의 입자 등의 밀도도 적게 되고 있다고 생각할 수 있다. 그 때문에 E×B 드리프트에 의한 영향도 적고, 입자끼리의 충돌이 감소해 프룸의 활성화가 촉진되지 않았기 때문에, 드롭렛이 형성된 것은 아닐까 사료된다.

이상의 결과를 정리하면, 표면 형상에 관해서는 전계와 자계를 이용하는 것으로 입자 지름이 작고 매끄럽고 균일한 박막을 퇴적시킬 수 있어 PLD법의 결점의 하나인 드롭 렛의 발생을 억제할 가능성이 시사되는 결과를 얻을 수 있었다. 또, 결정성에 관해서는 자계를 넣는 것보다도 전계만으로 박막을 퇴적시키는 편이, 밴드 갭도 크고 결정성이 좋은 고품위인 박막을 얻을 수 있는 것을 알 수 있었다.

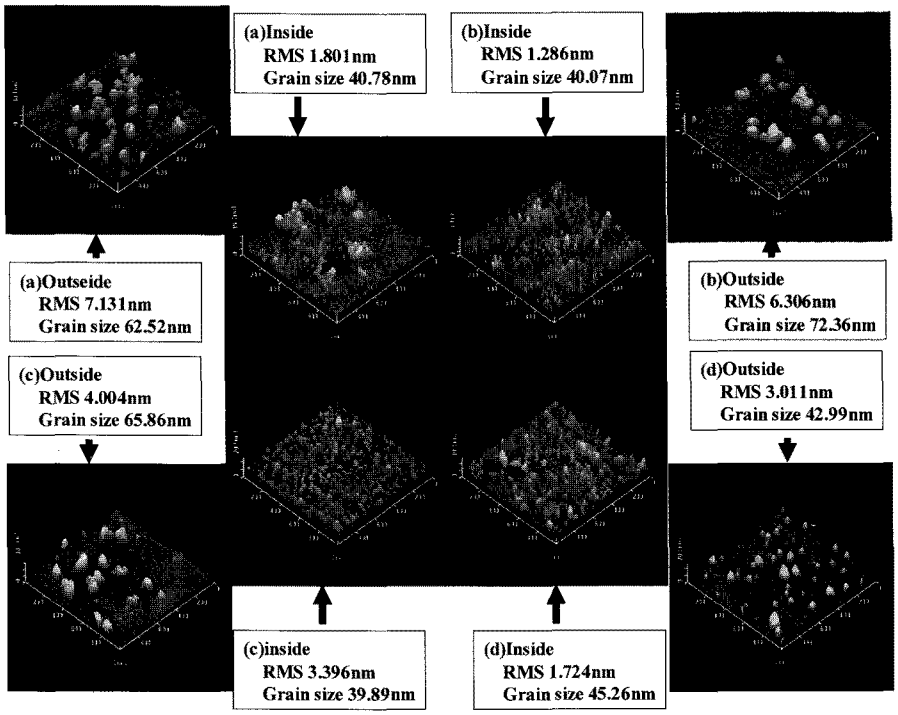



**그림 7.** 여러조건에서 증착된 박막의 AFM형상.

**Fig. 7.** AFM images of ZnO films deposited at various locations on the substrate holder. Condition: Pa=5 mTorr Ar, Pd=10 mTorr $O_2$, Laser fluence=2 J/cm$^2$, 30,000 shots, Ts=400 C, Bias voltage=DC 500 V, Magnetic flux=0.1 T.

## 4. 결 론

본 논문에서는 SPLD 장치의 발광 스펙트럼과 어브레이션 프름의 이미지상을 ICCD카메라를 통해 2차원 동적 특성을 관측하므로써 분광 스펙트럼의 시간분해 특성을 이해하였으며 각종 파라미터를 변화시켜 프름의 비행속도를 계산하여 고품위 박막의 형성과정을 연구하였다.

1. 5 mTorr와 10 mTorr의 산소분위기 압력에서 프름은 타겟 중앙으로부터 300 nm로 확대해 가면서 평균비행 속도가 $1.68\times10^4$와 $1.53\times10^4$ m/s인 것으로 각각 계산되었으며 입사레이져에 의해 여기된 타겟 자체의 형광 파형에 의해 어브레이션 후 $\tau_d$ = 100 ns에서 ZnO 타겟 표면 전체에 걸쳐 발광이 나타나며 이후에 타겟에서의 발광은 점차 사라지며 어브레이션 프름은 점차 넓어지면서 타겟의 법선 방향으로 전진해 나가고 $\tau_d$ = 2 us 후에 발광은 명확히 관측되지 않았다.

2. 퇴적부에 0.1 T의 자석을 삽입해, 전계 및 자계를 더해 ZnO 박막의 제작을 실시했다. 광학 밴드갭 (2.88 eV)은 상승하였고, 박막 표면 형상 (지름 41.99 nm, RMS=0.84 nm)도 입자 지름의 작고 매끄러운 박막이 성장되었다.

3. 드리프트 속도는 71428 m/s와 높은 값을 나타내고 있어 이것에 의해 프룸은 없지만 활성화가 가능하게 되었다.

4. 결정성에 관해서는, Vd = 500 V 때 가장 좋은 결정성을 얻었으며 AFM에 의한 표면 형상 관찰에서는, 모든 박막에 대해 ZnO의 퇴적을 확인할 수 있었다. 박막의 안쪽에서는 입자 지름 39.89 nm~45.26 nm, RMS = 1.28 nm~3.39 nm가 되어 입자 지름이 작고 표면이 매끄럽게 퇴적되었다.

## 참고 문헌

[1] Frans C. M. Van De Pol, "Thin-film znO, properties and applications", Ceramic Bulletin, Vol. 69, p. 1959, 1990.

[2] S.-M. Park, T. Ikegami, and K. Ebihara, "Effects of substrate temperature on the properties of Ga-doped ZnO by pulsed laser deposition", Thin Solid Films, Vol. 513, p. 90, 2006.

[3] S.-M. Park, T. Ikegami, and K. Ebihara, "Growth of transparent conductive Al-doped ZnO thin films and device applications", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 45, No. 10B, p. 8453, 2006.

[4] D. G. Thomas, "The exciton spectrum of zinc oxide", J. Phys. Chem. Solids, Vol. 15, p. 86, 1960.

[5] S. C. Binari and H. B. Dietrich, "III-V Nitride Electronic Device", in Optoelectronic Properties of Semiconductors and Superlattices, The Netherlands, p. 513, 1997.

[6] N. Y. Garces, N. C. Giles, L. E. Halliburton, G. Cantwell, D. B. Eason, D. C. Reynolds, and D. C. Look, "Pfoduction of nitrogen acceptors in znO by thermal annealing", Appl. Phys. Lett., Vol. 80, p. 1334, 2002.

[7] D. B. Chrisey and G. K. Hubler, "Pulsed Laser Deposition of Thin Films", Wiley, New York, p. 327, 1994.

[8] K. Ebihara, S.-M. Park, K. Fujii, and T. Ikegami, "ZnO nanostructured film deposition using the separated pulsed laser deposition", Thin Solid Films, Vol. 515, p. 6368, 2007.

[9] T. Ohshima, R. K. Thareja, T. Ikegami, K. Ebihara, and J. Narayan, "Laser-ablated plasma for deposited of ZnO thin films on various substrates", Sci. Tech. Adv. Mat., Vol. 2, p. 517, 2001.

[10] H.-J. Egelhaaf and D. Oelkrug, "Luminescence and nonradiative of excited states involving oxygen defect centers in polycrystalline ZnO", J. Crys. Grow., Vol. 161, p. 190, 1996.

[11] Y. G. Wang, S. P. Lau, X. H. Zhang, H. W. Lee, S. F. Yu, B. K. Tay, and H. H. Hng, "Evolusion of visible luminescence in ZnO by thermal oxidation of Zinc films", Chem. Phys. Lett., Vol. 375, p. 113, 2003.