

스핀코팅 방법으로 제작된 ZnO 박막의 두께에 따른 구조적 및 광학적 특성

임광국^a · 김민수^a · 김근식^a · 최현영^a · 전수민^a · 조민영^a
김형근^a · 이동윤^b · 김진수^c · 김종수^d · 이주인^e · 임재영^{a,*}

^a인제대학교 나노시스템공학과, 김해 621-749

^b삼성 LED, 수원 442-743

^c전북대학교 신소재공학부, 전주 561-756

^d영남대학교 물리학과, 경산 712-749

^e한국표준과학연구원, 대전 305-340

(2010년 5월 13일 받음, 2010년 6월 14일 수정, 2010년 7월 9일 확정)

스핀코팅 방법으로 제작된 ZnO 박막의 두께에 따른 구조적 및 광학적 특성에 관한 연구를 수행하였다. ZnO 박막의 두께가 두꺼워짐에 따라 줄무늬 모양의 폭과 밀도가 증가하고, 두께가 450 nm 일 때 줄무늬 모양은 사라지며 표면이 매끄러워졌다. ZnO 박막의 표면이 매끄러워졌을 때 orientation factor $\alpha_{(002)}$ 가 급격히 증가하였고, (002) 회절 피크의 FWHM (full width at half maximum)는 감소하였다. ZnO 박막의 NBE (near-band edge emission) 피크의 위치는 두께와 표면 형태의 영향을 거의 받지 않았으나, 매끄러운 표면을 갖는 ZnO 박막의 DLE (deep level emission) 피크의 위치는 청색편이 하였다. ZnO 박막의 두께가 증가함에 따라 DLE 피크에 대한 NBE 피크의 발광세기 비율이 증가하는 경향을 보였고, NBE 피크의 FWHM은 감소하는 경향을 보였다.

주제어 : ZnO, 스핀코팅 방법, SEM, XRD, Photoluminescence

I. 서 론

ZnO는 결정학적으로 육방정계 형태의 wurtzite 구조를 가지고 직접 천이형 반도체로서 상온(room temperature)에서 3.37 eV의 큰 에너지 밴드갭을 갖는다 [1]. 특히, ~60 meV의 높은 엑시톤 결합 에너지는 GaN (~25 meV), ZnSe (~19 meV) 등의 화합물 반도체보다 매우 크며, 가시광영역에서 높은 광 투과도와 낮은 비저항 값을 가지며 플라스마에 대한 내구성이 뛰어난 것으로 알려져 있다 [2,3]. 이러한 특성 때문에 light emitting diode (LED) [4], ultra-violet (UV) laser [5], 태양전지 [6], 투명 전도막 [7] 등의 다양한 분야로 응용할 수 있는 차세대 반도체 물질로 각광 받고 있다.

ZnO는 molecular beam epitaxy (MBE) [8], chemical vapor deposition (CVD) [9], radio frequency (RF) sputter [10], pulsed laser deposition (PLD) [11], atomic layer

deposition (ALD) [12] 등과 같은 여러 가지 방법으로 성장되고 있다. 하지만 이러한 성장 방법들은 진공 분위기에서 높은 온도로 성장이 이루어지기 때문에 높은 유지비용이 요구되고 기판 선택이 제한적이다. 이러한 문제점들을 해결하고 보다 간편하게 ZnO를 성장 할 수 있는 dip coating [13], spray pyrolysis [14], spin coating [15] 등의 성장 방법들이 연구되고 있다. 이 중 스핀코팅 방법은 스핀코터(spin-coater)를 이용하여 대기 중에서 간편하게 넓은 면적의 기판에 ZnO 박막을 제작할 수 있으며, 스핀코팅 횟수에 의해 쉽게 두께 조절이 가능하다.

본 연구에서는 스핀코팅 횟수를 조절하여 다양한 두께의 ZnO 박막을 제작하였다. 두께에 따른 구조적, 광학적 특성을 분석하기 위하여 field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), X-ray diffraction (XRD), room temperature (RT) photoluminescence (PL)를 이용하였다.

* [전자우편] jyleem@inje.ac.kr

II. 실험

ZnO 박막은 p-type Si (100) 기판 위에 스�핀코팅 방법을 이용하여 제작하였다. ZnO 박막 제작을 위한 precursor 용액을 준비하기 위하여 용질은 zinc acetate dihydrate [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$]를, 용매로는 2-methoxyethanol ($CH_3OCH_2CH_2OH$)을, 안정제로는 monoethanolamine (C_2H_7NO)을 사용하였다. Zinc acetate dihydrate를 2-methoxyethanol에 용해시킨 후, monoethanolamine을 첨가하였다. 그리고 균질하고 투명한 용액을 얻기 위하여 60°C에서 2시간 동안 교반시켜 준 후, 24시간 동안 상온에서 냉각시켰다. 준비된 sol 용액을 Si 기판 위에 스�핀코팅 하기 전에 Si 기판 표면의 유기물을 제거하기 위하여 아세톤으로 10분간 초음파 세척한 후, 에탄올로 10분간 초음파 세척하였다. 그리고 증류수로 깨끗이 세척한 후에 질소가스(99.9999%)로 건조시켰다.

Fig. 1은 ZnO 박막을 제작하기 위한 공정을 나타낸다. 준비된 sol 용액을 Si 기판 표면을 충분히 덮을 만큼 떨어뜨린 후에 3,000 rpm으로 20초간 스프인코팅을 하였다. 그 후에 남아있는 용매와 유기 잔여물을 제거하고 gel 상태의 ZnO 박막을 제작하기 위해서 hot plate 위에서 300°C로 10분 동안 열처리하고, 크랙(crack) 생성을 방지하기 위하여 hot plate 위에서 상온까지 자연 냉각시켰다. 이러한 공정을 2, 3, 5, 9회 반복하여 210, 260, 350, 450 nm의 두께를 가진 ZnO 박막을 얻었다. 그 후 500°C에서 1시간 동안 열처리하여 ZnO 박막의 제작을 완료하였다.

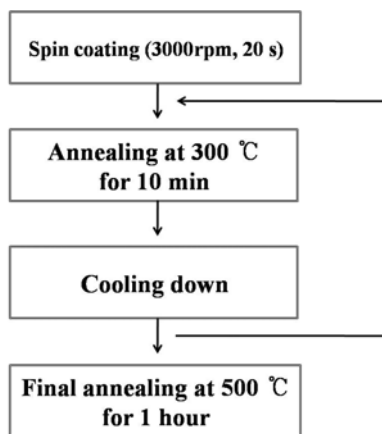


Figure 1. Flow chart for the preparation of ZnO thin films by spin coating method.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 2의 왼쪽 열((a1), (a2), (a3), (a4))은 ZnO 박막의 두께에 따른 SEM 이미지이고 삽입된 그림은 ZnO 박막의 단면 SEM 이미지이다. 그리고, 오른쪽 열((b1), (b2), (b3), (b4))은 ZnO 박막의 두께에 따른 확대된 SEM 이미지이다. ZnO 박막의 두께가 210 nm일 때 줄무늬 모양이었으며, 두께가 260 nm와 350 nm로 두꺼워질수록 줄무늬 모양의 폭과 밀도가 증가하였다. 이러한 줄무늬 모양은 ZnO 박막을 예열한 후, 천천히 냉각시키는 경우에 나타난다고 보고되고 있다 [16]. sol 용액을 코팅 후 열처리에 의해 gel 상태의 ZnO가 성장될 때, ZnO 성장에 관여하는 이온들은 높은 표면 에너지를 감소시키기 위하여 비슷한 격자정합을 가지는 결정면을

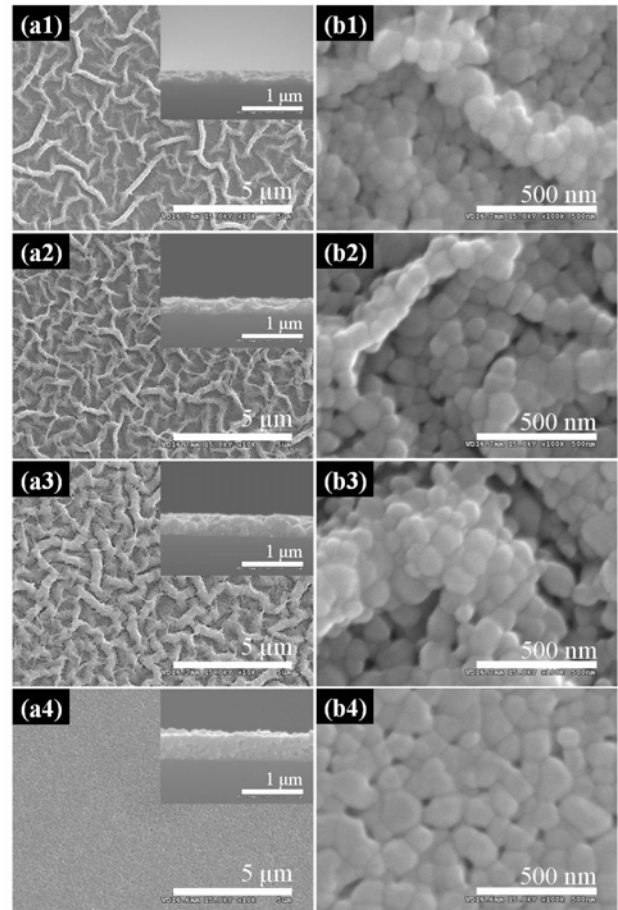


Figure 2. SEM images (a1 to a4) and magnified SEM images (b1 to b4) of the ZnO thin films with thickness of 210 (a1, b1), 260 (a2, b2), 350 (a3, b3), and 450 nm (a4, b4). The insets show the cross-section SEM images of the ZnO thin films with the various thickness.

따라 멩치게 된다. 이 때, 느린 냉각 속도는 이온들이 멩치기에 충분한 시간을 제공하게 된다. 이렇게 멩치진 ZnO 결정의 줄무늬 폭의 증가는 확대된 SEM 이미지((b1), (b2), (b3))를 통하여 알 수 있다. 반면 ZnO 박막의 두께가 450 nm로 더욱 두꺼워짐에 따라 ZnO 결정의 밀도는 계속 증가하여 ZnO 박막의 표면이 매끄러워졌다. 이러한 줄무늬 모양의 ZnO 결정의 밀도가 증가함에 따른 표면 거칠기 완화는 삽입된 단면 SEM 이미지를 통해 확인할 수 있다. ZnO 박막의 성장 초기 단계(핵생성 단계)에서는 기판과 수직인 방향으로 성장되고, 두께가 두꺼워짐에 따라 ZnO 결정립의 크기가 증가하고 결정성도 향상된다고 보고되고 있다 [17]. 이것은 ZnO 박막의 두께가 두꺼워짐에 따라 Si 기판의 높은 표면 에너지가 감소되는 것으로 예상된다.

Fig. 3은 ZnO 박막의 두께에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. ZnO 박막의 회절 피크는 31°, 34°, 36°에서 나타났고, 이것은 각각 ZnO의 (100), (002), (101) 방향을 보여주는 것이며 ZnO 박막이 wurtzite 구조로 성장되었음을 의미한다. 일반적으로 ZnO 박막은 (002) 방향으로 가장 낮은 표면 에너지를 갖기 때문에 기판과 수직방향인 c축으로의 성장이 가장 쉽게 이루어진다 [18]. 삽입된 그림은 두께 변화에 따른 ZnO 박막의 주된 성장 방향을 분석하기 위하여 orientation factor $\alpha_{(002)} = I_{(002)} / [I_{(100)} + I_{(002)} + I_{(101)}]$ 를 나타낸 것이다 [19]. 여기서 I는 각 XRD 피크의 세기를 나타낸다. ZnO 박막의 두께가 210 nm에서 350 nm로 두꺼워짐에 따라 orientation factor $\alpha_{(002)}$ 는 약 0.23으로 큰 변화가

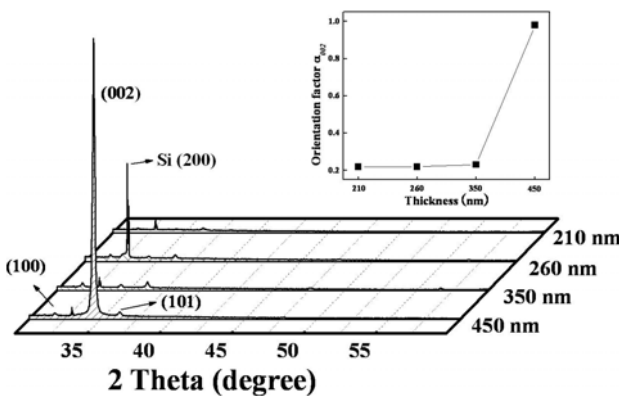


Figure 3. XRD patterns of the ZnO thin films with thickness of 210, 260, 350, and 450 nm. The inset shows the orientation factor $\alpha_{(002)}$ of (002) diffraction peak as a function of the thickness.

없었고, 450 nm의 두께를 갖는 ZnO 박막의 orientation factor $\alpha_{(002)}$ 는 약 1로 급격하게 증가하였다. 이것은 매끄러운 표면을 갖는 ZnO 박막이 줄무늬 모양을 갖는 ZnO 박막보다 c축 방향으로의 성장이 우세하기 때문이다.

Fig. 4는 ZnO 박막의 두께에 따른 (002) 방향의 회절 피크의 FWHM (full width at half maximum) 변화를 나타낸다. 일반적으로 주된 성장 방향의 XRD 회절 피크 FWHM은 박막의 결정성과 관련이 있다고 알려져 있다 [17]. ZnO 박막의 두께가 두꺼워짐에 따라 (002) 회절 피크의 FWHM은 0.21°에서 0.17°로 줄어 들었다. 이러한 회절 피크의 FWHM 감소는 결정성 향상을 나타낸다 [8].

Fig. 5는 두께에 따른 ZnO 박막의 규격화된 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. 모든 샘플에서 자외선영역에 위치한 약한 NBE (near-band edge emission) 피크와 가시광영역

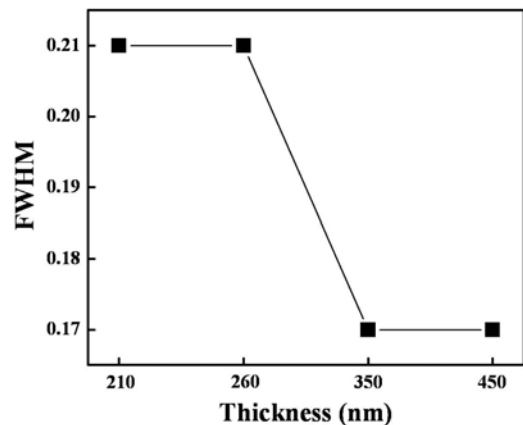


Figure 4. The FWHM of the (002) diffraction peak of the ZnO thin films as a function of the thickness.

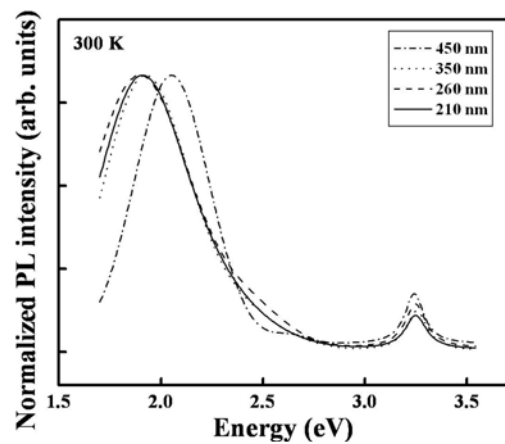


Figure 5. Normalized PL spectra of the ZnO thin films with the thickness of 210, 260, 350, and 450 nm.

역에 위치한 강한 DLE (deep level emission) 피크가 관찰되었다. 일반적으로 NBE 피크는 자유 엑시톤 재결합(free exciton recombination)에 의한 것이고 DLE 피크는 산소 공공(oxygen vacancy), 아연 공공(zinc vacancy), 침입형 산소(interstitial oxygen), 침입형 아연(interstitial zinc)과 같은 결함에 의한 것이다 [20–22]. ZnO 박막의 두께가 증가함에 따라 NBE 피크의 위치는 거의 변화되지 않았다. 반면, 줄무늬 모양의 표면을 갖는 ZnO 박막의 DLE 피크의 위치는 1.9 eV (650 nm, red emission)이었고, 표면이 매끄러워짐에 따라 ZnO 박막의 DLE 피크의 위치는 2.05 eV (605 nm, yellow emission)로 청색편이 하였다. Red 영역에서의 DLE 피크의 발광은 ZnO 격자 내부의 침입형 아연에 의한 것으로 보고되고 있고 [23], Yellow 영역에서의 DLE 피크 발광은 침입형 산소에 의한 것으로 보고되고 있다. 침입형 산소는 침입형 산소 중심(interstitial oxygen center)에 깊이 포획되어 있는 정공(hole)과 전도대 근처에 위치한 전자(electron)와의 재결합에 의한 것으로 알려져 있다 [24–26].

Fig. 6은 두께에 따른 ZnO 박막의 DLE 피크에 대한 NBE 피크의 발광 세기 비율과 NBE 피크의 FWHM을 나타낸 것이다. ZnO 박막의 두께가 두꺼워질수록 발광 세기 비율은 약간의 변동(fluctuation)은 보였으나 전체적으로 0.13에서 0.21로 증가하는 경향을 보였다. Fig. 4의 XRD 피크의 FWHM 감소는 ZnO 박막의 결정성 증가를 나타내고, 결정성이 향상됨에 따라 발광 세기 비율이 증가하였다 [8,27]. 줄무늬 모양의 표면을 갖는 ZnO 박막의 NBE 피크

의 FWHM은 127, 124, 127 meV로 큰 변화가 없었다. 반면 ZnO 박막의 표면이 매끄러워짐에 따라 NBE 피크의 FWHM은 113 meV로 감소하였다.

IV. 결 론

스핀코팅 방법을 이용하여 다양한 두께를 가지는 ZnO 박막을 Si 기판 위에 성장시켰다. ZnO 박막의 두께가 두꺼워짐에 따라 줄무늬 모양의 폭과 밀도가 증가하였다. 두께를 더 증가시켰을 때 ZnO 박막의 표면은 매끄러워졌다. ZnO 박막 표면의 줄무늬 모양이 사라지는 변화점(transition point)은 350 nm와 450 nm 사이였다. ZnO 박막의 표면이 매끄러워짐에 따라 orientation factor $\alpha_{(002)}$ 가 급격히 증가하였고, (002) 회절 피크의 FWHM도 감소하였다. ZnO 박막의 NBE 피크의 위치는 두께와 표면 형태의 영향을 거의 받지 않았으나, 매끄러운 표면을 갖는 ZnO 박막의 DLE 피크의 위치는 청색편이 하였다. ZnO 박막의 두께가 증가함에 따라 DLE 피크에 대한 NBE 피크의 발광세기 비율이 증가하는 경향을 보였고, NBE 피크의 FWHM은 감소하는 경향을 보였다. 스핀코팅 방법으로 성장된 ZnO 박막의 표면이 매끄러울 때 구조적 특성 및 발광 효율이 향상되었다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2010-0016147).

참고문헌

- [1] D. C. Kim, J. H. Lee, H. K. Cho, J. H. Kim, and J. Y. Lee, *Cryst. Growth Des.* **10**, 321 (2010).
- [2] D. Basak, G. Amin, B. Mallik, G. K. Paul, and S. K. Sen, *J. Crystal Growth* **256**, 73 (2003).
- [3] P. Nunes, D. Costa, E. Fortunato, and R. Martins, *Vacuum* **64**, 293 (2002).
- [4] D. K. Hwang, S. H. Kang, J. H. Lim, E. J. Yang,

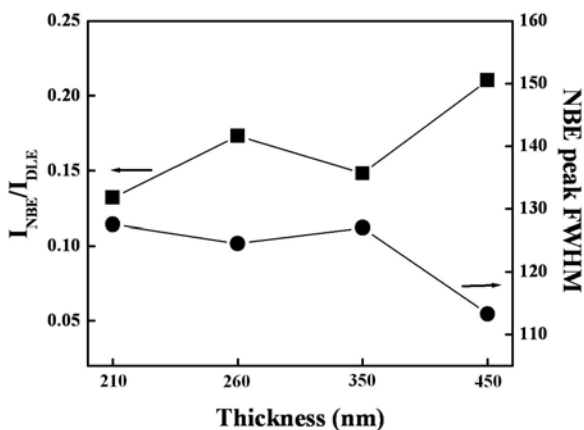


Figure 6. The intensity ratio of the NBE peak to DLE peak and the NBE peak FWHM of the ZnO thin films as a function of the thickness.

- J. Y. Oh, J. H. Yang, and S. J. Parkl, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 222101 (2005).
- [5] A. Mitra, R. K. Thareja, V. Ganesan, A. Gupta, P. K. Sahoo, and V. N. Kulkarni, *Appl. Surf. Sci.* **174**, 232 (2001).
- [6] R. Groenen, J. Löffler, P. M. Sommeling, J. L. Linden, E. A. G. Hamers, R. E. I. Schropp, and M. C. M. van de Sanden, *Thin Solid Films* **392**, 226 (2001).
- [7] L. Hadjeris, L. Herissi, M. B. Assouar, T. Easwarakhanthan, J. Bougdira, N. Attaf, and M. S. Aida, *Semicond. Sci. Technol.* **24**, 035006 (2009).
- [8] M. S. Kim, T. H. Kim, D. Y. Kim, G. S. Kim, H. Y. Choi, M. Y. Cho, S. M. Jeon, J. S. Kim, J. S. Kim, D. Y. Lee, J. S. Son, J. I. Lee, J. H. Kim, E. Kim, D. W. Hwang, and J. Y. Leem, *J. Crystal Growth* **311**, 3568 (2009).
- [9] S. Roy and S. Basu, *Bull. Mater. Sci.* **25**, 513 (2002).
- [10] K. B. Sundaram and A. Khan, *Thin Solid Films* **295**, 87 (1997).
- [11] 김영환, 김성일, *한국진공학회지* **18**, 358 (2009).
- [12] 김희수, *한국진공학회지* **18**, 384 (2009).
- [13] K. R. Murali, *J. Phys. Chem. Solids* **68**, 2293 (2007).
- [14] P. P. Sahay, S. Tewari, and R. K. Nath, *Cryst. Res. Technol.* **42**, 723 (2007).
- [15] S. Ilican, Y. Caglar, and M. Caglar, *J. Optoelectron. Adv. M.* **10**, 2578 (2008).
- [16] J. Zhao, Z. G. Jin, T. Li, and X. X. Liu, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 2769 (2006).
- [17] B. Z. Dong and G. J. Fang, *J. Appl. Phys.* **101**, 033713 (2007).
- [18] D. Bao, H. Gu, and A. Kuang, *Thin Solid Films* **312**, 37 (1998).
- [19] Q. Chen, Y. Qian, Z. Chen, G. Zhou, and Y. Zhang, *Mater. Lett.* **22**, 93 (1995).
- [20] S. A. Studeninkin, N. Golego, and M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* **84**, 2287 (1998).
- [21] M. S. Wang, E. J. Kim, J. S. Chung, E. W. Shin, S. H. Hahn, K. E. Lee, and C. H. Park, *Phys. Stat. Sol. A*, **203**, 2418 (2006).
- [22] X. L. Wu, G. G. Siu, C. L. Fu, and H. C. Ong, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2285 (2001).
- [23] A. Toumiat, S. Achour, A. Harabi, N. Harabi, N. Tabet, M. Boumaour, and M. Maallemi, *Nanotechnology* **17**, 658, (2006).
- [24] B. Ha, H. Ham, and C. J. Lee, *J. Phys. Chem. Solids* **69**, 2453 (2008).
- [25] H. M. Zhong, W. Lu, Y. Sun, and Z. F. Li, *Chin. Phys. Lett.* **24(9)**, 2678 (2007).
- [26] C. Bekeny, T. Voss, B. Hilker, J. Gutowski, R. Hauschild, H. Kalt, B. Postels, A. Bakin, and A. Waag, *J. Appl. Phys.* **102**, 044908 (2007).
- [27] J. M. Myoung, W. H. Yoon, D. H. Lee, I. Yun, S. H. Bae, and S. Y. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.* **41**, 28 (2002).

Effects of Thickness on Structural and Optical Properties of ZnO Thin Films Fabricated by Spin Coating Method

Kwang Gug Yim^a, Min Su Kim^a, Ghun Sik Kim^a, Hyun Young Choi^a,
Su Min Jeon^a, Min Young Cho^a, Hyeoung Geun Kim^a, Dong-Yul Lee^b,
Jin Soo Kim^c, Jong Su Kim^d, Joo In Lee^e, and Jae-Young Leem^{a*}

^a*Department of Nano Systems Engineering, Inje University, Gimhae 621-749*

^b*Samsung LED, Suwon 442-743*

^c*Division of Advanced Materials Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 561-756*

^d*Department of Physics, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749*

^e*Advanced Instrument Technology Center, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 305-340*

(Received May 13, 2010, Revised June 14, 2010, Accepted July 9, 2010)

Thickness effects on the structural and optical properties of ZnO thin films fabricated by spin coating method have been carried out. With increase in the thickness of the ZnO thin films, the width and density of striation shape are increased. The ZnO thin film with thickness of 450 nm has a smooth surface morphology. For the ZnO thin film with a smooth surface, orientation factor $\alpha_{(002)}$ is sharply increased and FWHM of (002) diffraction peak is decreased compared to the ZnO thin films with a striation shape surface. Thickness and surface morphology of the ZnO thin films hardly affect the NBE peak position. However, the DLE peak position is blue-shifted as the surface morphology is changed from striation to smooth surface. The PL intensity ratio of the NBE to DLE is increased and the FWHM of NBE peak is decreased as the thickness of the ZnO thin films is increased.

Keywords : ZnO, Spin coating method, SEM, XRD, Photoluminescence

* [E-mail] jyleem@inje.ac.kr