

기판온도에 변화에 따른 ZnO 박막의 UV 발광특성 연구

배상혁, 이상렬
연세대학교 전기컴퓨터공학과

UV emission characterization of ZnO films depending on the variation of substrate temperature

Sang Hyuck Bae, Sang Yeol Lee
Department of Electrical and Computer Engineering, Yonsei University,

Abstract - ZnO thin films on (001) sapphire substrates have been deposited by pulsed laser deposition using a Nd:YAG laser with the wavelength of 355 nm at an oxygen pressure of 350 mTorr. In order to investigate the effect of the substrate temperature on the properties of ZnO thin films, the experiment has been performed at various substrate temperatures in the range of 200°C to 700°C. According to XRD, (002) textured ZnO films of high crystalline quality have been obtained by pulsed laser deposition technique. However, the intensity of UV emission is mostly depending on the stoichiometry of ZnO films.

1. 서 론

ZnO는 II-VI족 직접형 반도체로 3.37 eV정도의 큰 에너지밴드갭을 갖고 있으므로 UV 레이저다이오드등과 같은 발광소자재료로 이용가능성이 매우 큰 물질이다. ZnO는 발광소자로 전세계적으로 큰 관심을 끌고 있는 GaN와 매우 비슷한 특징을 갖고 있다. GaN은 III-V족 반도체로 직접형반도체이기 때문에 적절한 도핑을 통해 가시광선영역의 발광소자로 이용되고 있으며, ZnO 역시 직접형 반도체로 UV 발광과 green, yellow등의 발광을 한다 [1,2,3]. 기존의 연구를 통해서 ZnO 박막은 SAW필터나 도파관등으로 이용되어 왔다 [4,5]. ZnO 박막의 발광특성을 주 목적으로 하여 제작한 실험들이 많이 있었는데, 제작 방법에는 MBE (molecular beam epitaxy), rf (radio frequency) sputtering, CVD (chemical vapor deposition)등이 있다 [6,7,8]. 본 연구에서는 펄스레이저 증착법을 사용하여 ZnO 박막을 증착하였다. 펄스 레이저 증착법은 레이저의 고에너지(~ 100 eV)를 사용하여 다른 증착 방법보다 다소 낮은 온도에서 박막을 증착시킬수 있는 잇점을 갖고 있으며, 높은 분위기 산소압을 사용할수 있으며, 보다 좋은 박막 특성을 얻을수 있다고 알려져 있다 [9]. ZnO는 quartz와 corning glass, Si등의 기판위에 증착시키는 경우가 일반적이다 [10]. Quartz와 corning glass위에 증착시킨 ZnO 박막의 경우에는 열팽창계수가 잘 맞지 않으므로, 에피택셜한 박막의 성장이 어렵다. 에피택셜한 성장을 위해서는 육방정계구조를 갖는 기판이 필요하며, 따라서 에피택셜한 박막의 성장을 위해 육방정계구조를 갖는 (001) 사파이어 기판을 사용하였다 [10]. 실험을 통해 얻은 박막의 XRD 결과 분석을 통해 증착된 모든 박막이 c-축성장을 하였음을 확인하였으며, 대부분의 박막들이 에피택셜하게 성장하였다. 본 논문에서는 기판의 온도변화가 PLD법을 이용하여 증착시킨 ZnO 박막의 구조적, 발광 특성을 연구하였으며 좋은 발광특성을 나타낼때의 증착조건을 찾아내었다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

ZnO 박막을 증착하기 위해서 최근 신물질 연구에 각광받고 있는 펄스 레이저 증착법을 사용하였다 [11]. 본 실험에 사용된 시스템에서 챔버는 터보펌프를 사용하여 초기진공을 10⁻⁶ Torr까지 만들었으며, 1 cm × 1 cm 크기를 갖는 (001) 배향의 사파이어(Al₂O₃)기판을 단면 폴리싱하여 사용하였다. 히터는 900°C 가열이 가능한 저항가열 히터를 사용하였다. 타겟으로는 세라믹 ZnO (직경 1 인치, 순도 99.999%)을 사용하였다. Nd:YAG 펄스 레이저는 355 nm의 파장을 갖고 반 복을 5 Hz로 타겟에 조사되었다. 증착동안에 레이저 펄스가 연속적으로 타겟의 새로운 면에 조사되도록 하기 위하여 타겟 홀더를 분당 2회전하게 세팅하였다 [11]. 기판은 아세톤과 메탄올로 5분간 초음파세척기로 세척 한후 사용하였다. 위에 설명한 증착 시스템에서 산소압을 350 mTorr로 고정시킨 상태에서 기판 온도를 200°C에서 700°C까지 변화시켜 주면서 실험을 하여, 일정한 분위기산소압에서의 최적의 증착 조건을 찾아내었다. 증착된 박막의 두께 측정을 위해 2 MeV He⁺를 사용하는 RBS(Rutherford backscattering spectroscopy)를 사용하였다. 박막의 광학특성 분석을 위해서 실온에서 351 nm의 파장을 갖고 100 mW의 출력을 갖는 Ar ion laser를 사용한 PL(PhotoLuminescence)을 측정하였으며, 반데르포 홀 측정법 등을 사용하여 분위기 산소압의 변화에 따른 특성을 분석하였다.

2.2 결과 및 토론

2.2.1 성장속도

분위기 산소압을 350 mTorr로 고정시킨 상태에서 기판의 온도를 변화시키며 ZnO 박막을 성장시킨 박막의

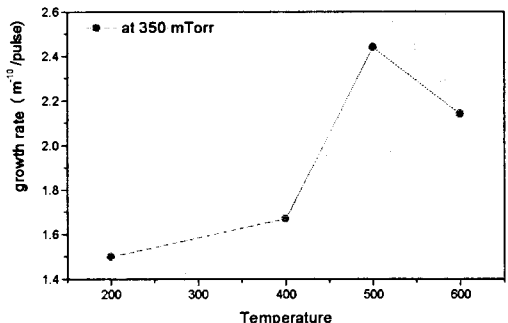


그림 1. 산소압 350 mTorr, 기판온도 200°C~600°C에서의 증착율

두께는 RBS로 측정하였다. 온도의 변화에 따라 박막의 성장속도가 증가하는 경향성을 나타내었다. 기판의 온도는 200°C에서 600°C로 변화시켜 온도에 대한 영향을 고려하였다. 그림 1에 나타난 바와 같이 ZnO 박막의 성장속도는 기판의 온도의 증가에 따라 뚜렷한 증가를 나타내었다. 산소분압을 350 mTorr로 고정시킨 상태에서 기판온도의 증가는 표면에서 아연분자와 산소분자가 각각 1:1의 비율로 결합하기에 필요한 에너지를 열에너지의 형태로 충분히 제공하며, 따라서 형성되는 ZnO 박막의 조성은 고온에서 조성비가 잘 맞게 된다. 기판온도를 증가시킬 경우 열에너지의 공급으로 인해 주위의 산소입자와 반응을 촉진시키게 되어 증착속도가 증가하게 된다. 높은 기판온도에서는 결정성이 우수한 ZnO 박막을 증착시킬 수 있다 [12]. 아연의 녹는점은 693 K이다 [13]. 온도를 500°C 이상 증가시킬 경우 산소분자와 결합하는 아연분자의 양이 증가하더라도 휘발되는 아연분자가 많아지게 되므로 증착속도는 감소하게 된다.

2.2.2 구조적 특성

PLD법을 사용하여 200°C에서 700°C까지 변화시켜가며 증착시킨 ZnO 박막의 XRD결과를 분석한 결과 기판인 사파이어의 피크와 ZnO 피크만이 관찰되었다. (006) 사파이어 피크는 42.5°에서 나타났으며, (002) ZnO 피크는 34.5°에서 나타났다. 증착된 모든 기판에서 (002) ZnO 피크만이 나타난 것과 같이 박막은 c-축으로 성장한 것을 알 수 있다. 그림 1은 각각 (a) 200°C, (b) 400°C, (c) 700°C에서 증착시킨 박막의 XRD결과로 모두 c-축성장과 결정성이 뛰어난 것을 알 수 있다.

Substrate Temperature (°C)	200°C	400°C	500°C	600°C	700°C
FWHM (degree)	0.212	0.188	0.141	0.118	0.118

표 1. 기판온도에 따른 FWHM의 변화

표 1에서 나타난 바와 같이 FWHM은 증착 온도를 점점 증가시키면서 낮아지고 있다. XRD결과에서 반가폭은 박막의 결정성을 나타내 준다. 본 실험에서 기판의 온도를 증가시키면서 박막을 증착시킬 경우 점차 박막의 결정성이 증가하는 것을 알 수 있다.

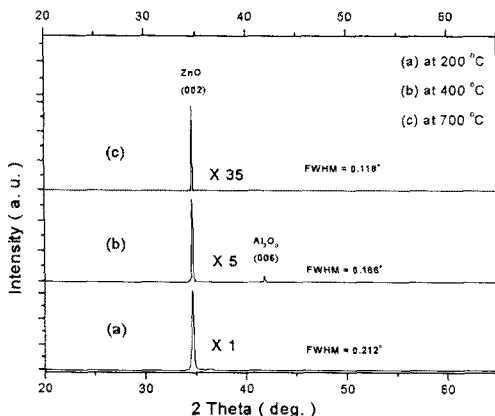


그림 2. 산소압 350 mTorr, 기판온도 (a) 200°C, (b) 400°C, (c) 700°C의 XRD결과

2.2.3 발광 특성

산소압을 350 mTorr에서 고정시킨 상태에서 기판의 온도를 변화시켜가며 증착시킨 ZnO 박막의 발광특성을 PL로 분석하였다. 그림 3에 박막의 PL 그래프가 나타나 있다. 그림에서 (a) 200°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C, (e) 700°C로 각각 온도에 따른 그래프가 나타나 있다. UV PL 특성을 볼 때 증착시의 온도 변화에 따라 강도가 크게 달라지는 것을 알 수 있다. 기판의 온도가 감소하면서 UV 발광은 점차 줄어들어 드는 경향을 볼 수 있으며, 200°C 이하에서는 거의 UV 발광을 하지 않을 것으로 보인다. 이는 기판의 온도가 충분치 않을 경우 아연과 산소분자가 화학양론적인 박막으로 성장하지 못한 다는 것을 말해준다.

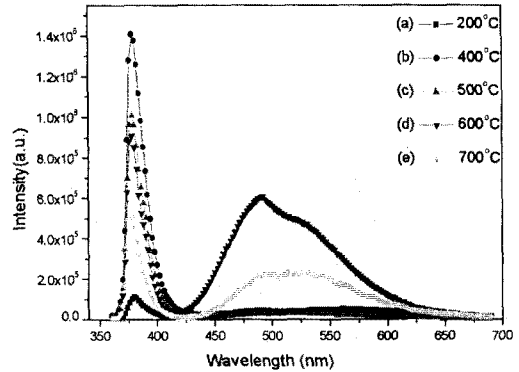


그림 3. 산소압 350 mTorr, 기판온도 (a) 200°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C, (e) 700°C에서 증착시킨 박막의 Photoluminescence.

증착시 기판의 온도가 증가하면서 ZnO 박막의 PL 그래프에서 볼 수 있듯이 점차 강도가 높아진다. 이는 기판의 온도가 높아지면서 점차 화학양론적인 박막을 형성하는 것을 나타내고 있다. 레이저에 의해 플라즈마 형태로 타겟에서 기판으로 날아가는 입자들이 기판에 증착될 경우 기판의 온도가 화학양론적인 박막형성에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 하지만 온도가 400°C 이상으로 증가하면서 UV 영역의 발광은 점차 강도가 낮아지며 이것은 400°C에서 성장된 박막보다 덜 화학양론적인 박막이란 것을 의미한다. 아연의 녹는점은 693 K이다 [13]. 온도가 증가하면서 아연의 녹는점에 가까워지고 이에 따라 아연과 산소가 1:1로 결합하여 증착되기가 점점 힘들어 지게 된다. 산소압을 350 mTorr로 고정시킨 상태에서는 400°C에서 가장 좋은 UV 발광 특성을 얻을 수가 있었다. 또한 박막의 구조적 특성은 온도를 증가시키면서 점차 증가하였지만, 박막의 결정성이 증가된 만큼 UV 특성은 나아지지 못한 것으로 볼 때, ZnO 박막의 UV 특성은 박막의 화학양론적인 구성의 정도에 따라 달라짐을 알 수 있다. Studeninkin 등의 연구를 통해 ZnO 박막이 UV 영역의 발광과 함께 green, yellow 등의 발광을 나타내는 것이 확인되었다 [7]. 본 실험에서도 그림 3에 나타난 바와 같이 가시광선 영역에서 발광하는 것이 관찰 되었다. 하지만 증착된 ZnO 박막에서는 매우 강한 UV 영역에서의 발광과 넓은 blue-green 영역에서의 발광특성을 얻어 내었다 (480-540 nm). ZnO 박막에서 green 영역의 발광은 산소 결함에 의한 것이라는 것이 Vanheusden 등의 연구에서 나타나고 있다 [14]. 본 실험에서 증착시킨 박막의 경우, 이런 결함에 의한 가시광선 영역의 발광은 600°C에서 증착시킨 박막에서 나타나듯이 높은 온도에서 증착시킬 경우 나타났다.

3. 결 론

펄스 레이저 증착법을 사용하여 사파이어 기판위에 ZnO 박막을 증착시켰다. 성장속도는 온도증가에 따라 점차 증가하였으며, XRD 결과 모두 c-축 성장한 것을 확인하였다. 온도에 따른 PL 특성은 400℃에서 가장 화학양론적인 성장으로 UV 영역에서 매우 강한 발광을 하는 것으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음

[참 고 문 헌]

- [1] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, and P. Yu, Appl. Phys. Lett., Vol. 72, No. 25, pp. 3270-3272, 1998
- [2] S.A. Studenikin, Nickolay Golego, and Michael Cocivera, J. Appl. Phys., Vol. 84, No. 4, pp. 2287-2294, 1998
- [3] 배상혁, 이상렬, "분위기 산소압변화에 따른 ZnO박막의 UV 발광 특성분석", 대한전기학회 하계학술대회, E권, 1523-1525, 1999.
- [4] K. L. Chopra, S. Major and K. K. Pandya, "Transparent conductors - a status reviews", Thin Solid Films, Vol. 102, pp. 1-46 1983
- [5] K. Tabuchi, W. W. Wenas, A. Yamada, "Optimization of ZnO films for amorphous silicon solar cells", Jpn J. Appl. Phys., Vol. 32, Part 1, No. 9A, pp. 3764-3769, 1993
- [6] Y. Chen, D.M. Bagnall, Z. Zhu, T. Sekiuchi, K. Park, K. Hiraga, T. Yao, S. Koyama, M.Y. Shen, T. Goto, "Growth of ZnO single crystal thin films on c-plane(0001) sapphire by plasma enhanced molecular beam epitaxy", Journal of Crystal Growth, 181, 165, 1997.
- [7] K.B. Sundaram, A. Khan, "Characterization and optimization of zinc oxide films by r.f. magnetron sputtering" Thin Solid Films, 295, 87, 1997.
- [8] B.M. Atev, A.M. Bagamadova, V.V. Mamedov "On exciton luminescence of ZnO/Al₂O₃ epitaxial thin films", Thin Solid films, 283, 5, 1996.
- [9] 심경석, 이상렬, "레이저 증착변수에 의한 다이아몬드상 카본박막 특성 변화", 대한전기학회논문지, Vol. 48, No.5, 344-348, 1999.
- [10] Simon L. King, J.G.E. Gardeniers, Ian W. Boyd, "Pulsed-laser deposited ZnO for device applications", Applied Surface Science 96-98, 811, 1996.
- [11] Y.S. Jeong, S.Y. Lee, H.K. Jang, I.S. Yang, S.H. Moon, and B.D. Oh, "Surface modification of laser ablated YBCO target" Applied Surface Science, vol.109, 424-427, 1997.
- [12] 김영진, 권오준, 유상대, 김기완, "고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 제조한 ZnO박막의 기판에 따른 효과", 센서학회지, 제 5권, 제 6호, pp. 68-73, 1996
- [13] C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", John Wiley & Sons, Inc., New York, 7th ed. p. 58, 1996
- [14] 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.