

## PLD로 증착한 ZnO 박막의 후열처리 효과 연구

### Effect of post-annealing treatment on the properties of ZnO thin films grown by PLD

배상혁\*, 이상렬\*\*  
Sang Hyuck Bae, Sang Yeol Lee

#### Abstract

ZnO thin films on silicon substrates have been deposited by pulsed laser deposition technique(PLD). A Nd:YAG laser was used with the wavelength of 355 nm. In order to investigate the effect of oxygen post-annealing treatment on the property of ZnO thin films, deposited film has been annealed at the substrate temperature of 400°C. After post-annealing treatment in the oxygen ambient, the stoichiometry of ZnO film has been characterized be improved which results in higher UV emission intensity of photoluminescence.

**Key words(중요용어)** : 발광소자, ZnO, UV, Photoluminescence (발광), 후열처리(Post-annealing), 펄스 레이저 증착법(PLD)

#### 1. 서론

ZnO는 II-VI족 반도체로 육방정계 울자이트(Wurtzite) 결정구조를 갖는 물질로 발광 소자로 사용되는 GaN와 비슷한 구조를 갖는 성질로 발광 소자용으로 국내외에서 많은 연구가 이루어지고 있다 [1]. ZnO 박막을 형성하는 방법으로는 진공열증착, 화학증기증착, MBE, RF 마그네트론 스퍼터링, 펄스 레이저 증착법등의 방법이 있다[3,4,5]. 본 연구에서는 펄스 레이저 증착법을 사용하여 ZnO 박막을 증착하였으며, 펄스 레이저 증착법은 낮은 증착 온도범위와 비교적 높은 분위기 산소압에서 물질의 증착이 가능하다. 펄스 레이저 증착법은 강한 에너지

를 사용하기 때문에 높은 증착속도를 갖고 있다[2]. 일반적으로 ZnO는 결함이 없는 단결정일 경우 절연체이나 실제 박막의 경우에는 n형 반도체특성을 갖는다. 이는 박막이 화학양론적으로 증착되지 못하기 때문이며, 흔히 Zn의 과잉이나 O의 부족으로 n형 반도체특성을 갖게 되는 것이다. 이 경우 ZnO 박막은 green, yellow등의 가시광선영역의 발광을 한다[6,7]. 본 연구에서는 ZnO 박막을 UV 발광소자로서의 이용을 목적으로 제작하였으며, ZnO 박막제작시 열처리가 발광 특성에 미치는 영향에 대한 연구를 수행하였다.

#### 2. 실험

본 실험에서 사용된 증착법은 신물질 연구에 각광 받고 펄스 레이저 증착법을 사용하였다[2]. 본 실험에 사용된 PLD 시스템은 터보펌프를 사용하여  $10^{-6}$  Torr 까지 초기 진공을 만들 수 있으며, 기판홀더를 이용하여 기판과 타겟간의 거리를 조정할 수 있다. 기판온도를 조절하기 위하여 저항가열히터를 사용하여 기판 온도를 제어하였다. 레이저원으로는 Q-switched Nd:YAG 355 nm 레이저를 사용하였

\* : 연세대학교 전기컴퓨터 공학과 석사과정  
(서대문구 신촌동 134 , Tel: 02-361-2776  
E-mail : jerome@yonsei.ac.kr )  
\*\* : 연세대학교 전기컴퓨터 공학과 부교수  
(서대문구 신촌동 134 , Tel: 02-361-2776  
E-mail : sylee@yonsei.ac.kr )

## 디스플레이 광소자분야

다. 기판으로는 1 cm × 1 cm 크기의 (001) p형 Si 기판을 사용하였다. 박막 증착을 위한 타겟으로는 지름 1 inch 순도 99.999 %의 ZnO 타겟을 사용하였다. 증착동안에 레이저 펄스가 연속적으로 타겟의 새로운 면에 조사되도록 하기 위하여 타겟 홀더를 분당 2회전하게 세팅하였다. 기판과 타겟과의 거리는 5 cm로 고정시킨 상태에서 증착하였다. 위와 같은 실험 조건하에서 기판 온도를 200℃에서 700℃까지 변화시켜 주면서 실험을 하였다. 후열처리 효과를 연구하기 위해서 증착된 박막은 in-situ로 산소분위기압 하에서 400℃의 기판온도로 후열처리를 수행하였다. 두께 측정을 위해 2 MeV He<sup>+</sup>를 사용하는 Rutherford backscattering spectroscopy (RBS)를 사용하였다. 박막의 광학특성 분석을 위해서 Ar<sup>+</sup> ion laser를 사용한 PL과 X-ray diffraction (XRD)등을 사용하여 분위기 산소압의 변화에 따른 광학적 특성과, 구조적 특성을 분석하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3.1 광학적 특성

Studeninkin등의 연구를 통해 이미 ZnO박막이 ultra-violet(UV)(390 nm), 녹색(510 nm), 노랑색(640 nm)을 발광하는 것이 관찰되었다[10]. Vanheusden의 연구를 통해 녹색발광은 박막의 점결합인 산소공핍에 의해 나타난다는 것으로 알려져 있다[10]. 본 연구에서는 UV 발광과 보라색, 녹색, 노랑색등의 발광을 관찰하였다. 보라색, 녹색, 노랑색의 발광특성들 모두 산소 공핍이나 아연 과잉 등의 점결합등으로 인해 생기는 것으로 추정된다. 본 연구에서는 분위기 산소압을 350 mTorr로 고정시킨 상태에서 기판의 온도를 변화시켜 박막 증착시 제공되는 에너지를 변화 시켰다. 기판의 온도가 변화함에 따라 UV 발광강도의 변화가 관찰되었으며 그림 1에 나타나 있다. 박막 제작시 기판 온도의 변화에 따라 UV 발광의 강도가 크게 증가하였다. 이는 증착시 기판에 열에너지 형태로 제공되는 에너지의 증가에 따라 화학양론적인 박막이 증착되었기 때문이다. 기판의 온도를 200℃하여 증착할 경우 박막이 화학양론적으로 성장하기에 에너지가 부족하기 때문에 작은 UV 피크가 나타났다. 기판의 온도를 증가시킴에 따라 UV 피크의 강도가 증가하였으며, 400℃에서 최대의 UV 피크를 갖는 박막을 얻어 내었다. 기판온도가 400℃로 증가하면서 조성비가

잘 맞아떨어지게 되고 결국 UV PL 강도가 증가한다. 400℃이상에서는 박막의 조성이 떨어지게 되는 것을 알 수 있다

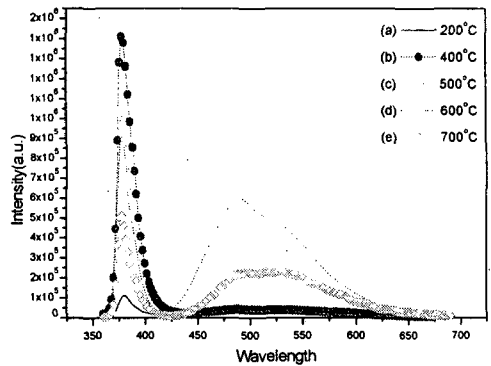


그림 1 산소압 350 mTorr에서 기판온도 (a) 200℃, (b) 400℃, (c) 500℃, (d) 600℃, (e) 700℃에서 증착시킨 ZnO 박막의 PL 특성

UV 피크이외에 다른 발광이 나타나지 않는 것은 산소 공핍나 아연과잉이 많지 않다는 것이다. 아연의 녹는점은 693 K이다[8]. 온도를 500℃이상 증가시킬 경우 산소분자와 결합하는 아연분자의 양이 증가하더라도 휘발되는 아연분자가 많아지게 되므로 화학양론적인 박막의 성장이 어렵게 된다.

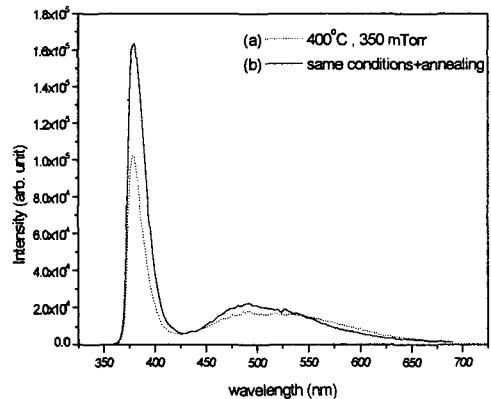


그림 2 산소압 350 mTorr, 기판온도 400℃에서 증착시킨 ZnO 박막과 in-situ로 400℃에서 열처리한 ZnO 박막의 PL특성

이에 따라 증착시 아연과 산소의 점결합이 증가하게 된다. 고온에서 증착시킨 박막의 경우 가시광선

영역의 발광강도가 증가한 것을 확인할 수 있다. 산소압을 350 mTorr로 고정시킨 상태에서 박막을 성장시킬 경우 400°C에서 가장 조성비가 잘 맞는 박막을 얻을 수 있었으며, 가장 강한 UV 발광을 나타내었다. 가장 큰 UV 발광 특성을 갖는 산소압 350 mTorr, 기판온도 400°C에서 증착시킨 박막과 in-situ로 400°C에서 1시간 동안 후열처리시킨 박막의 PL 특성 비교 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림 2에서 나타난 바와 같이 산소 분위기압하에서 열처리를 통해 UV 발광 강도가 크게 증가한 것을 알 수 있다. 이는 산소분위기하에서의 기판온도를 통한 지속적인 에너지에 제공에 의해 증착된 ZnO 박막내부의 점결합들이 감소되며, 화학양론이 더욱 우수해 졌음을 의미하는 것이다

3.2 구조적특성

ZnO박막은 사파이어기판에 증착시킬 경우 에피택셜한 성장을 나타내는 것으로 알려져 있다[10]. ZnO 박막의 구조적 특성을 XRD를 통해 분석하였다.

기판온도(°C)	200°C	400°C	500°C	600°C	700°C
FWHM (°)	0.212	0.188	0.141	0.118	0.118

표 1 그림 1 산소압 350 mTorr에서 기판온도 (a) 200°C, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C, (e) 700°C에서 증착시킨 ZnO 박막의 XRD측정시의 FWHM결과

산소압을 고정시킨 상태에서 기판의 온도를 변화시키며 증착시킨 ZnO 박막의 XRD측정 결과는 표 1에 나타나 있다. 반가폭(full width at half maximum)의 2θ 값은 박막의 결정성을 나타낸다. 표 1에 기판 온도 변화에 따른 (002) ZnO 피크의 FWHM 값을 나타내었다. 기판의 온도를 증가시키면 표 1에서 FWHM값이 감소하는 것에서 알 수 있듯이 박막의 결정성이 좋아지는 것으로 나타났다. 400°C에서 증착 시킨 ZnO 박막과 in-situ로 열처리한 박막의 XRD결과가 그림 3에 나타나 있다. 증착된 박막에서는 42.6° 근처의 (006)의 기판의 회절피크와 34.5° 근처의 ZnO (002)의 회절피크만이 관찰되는 것을 알 수 있다. 박막에서 (002)의 ZnO회절 피크만이 관찰되는 것을 통해 ZnO박막이 c축으로 우선배향되어 에피택셜하게 증착된 것을 알 수 있다.

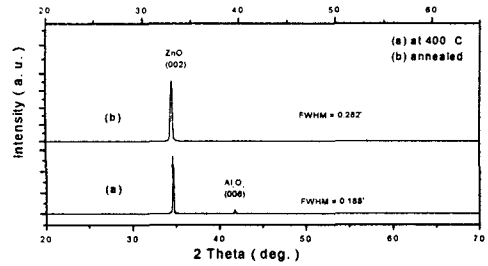


그림 3. 산소압 350 mTorr, 기판온도 (a) 400°C, (b) 열처리 후의 XRD 결과

4. 결론

본 연구에서는 펄스 레이저 증착법으로 ZnO박막을 제작하였다. XRD 결과에서 알 수 있듯이 ZnO박막은 c축으로 성장하였다. c축으로 성장된 ZnO 박막은 400°C에서 강한 UV 발광특성을 나타내었다. In-situ로 400°C에서 산소분위기를 유지하며 열처리한 결과 UV 발광특성이 더욱 향상되었으며, 점결합을 줄인 것을 알 수 있다. 산소분위기의 열처리를 통해 산소공핍 등 점결합을 감소시켜 화학양론적인 ZnO 박막을 얻을 수 있다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 두뇌한국21사업 핵심분야에 의하여 지원되었음.

본 결과는 정보통신부의 정보통신 우수시범학교 지원사업에 의하여 수행된 것입니다.

참 고 문 헌

[1] R. D. Vispute, V. Talyansky, et al, "Heteroepitaxy of ZnO on GaN and its implications for fabrication of hybrid optoelectronic devices", American Institute of Physics, Vol. 73, No. 3, p. 348. 1998.  
 [2] 심경석, 이상렬, "레이저 증착변수에 의한 다이아몬드상 카본박막 특성 변화", 대한전기

## 디스플레이 광소자분야

- 학회논문지, Vol. 48, No.5, 344-348, 1999.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] K.B. Sundaram, A. Khan, "Characterization and optimization of zinc oxide films by r.f. magnetron sputtering" *Thin Solid Films*, 295, 87, 1997.
- [5] B.M. Ateev, A.M. Bagamadova, V.V. Mamedov "On exciton luminescence of ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> epitaxial thin films", *Thin Solid films*, 283, 5, 1996.
- [6] D.C. Reynolds, D.C. Look, B.Jogai, J.E. Van Nostrand, R. Jones and J. Jenny, "Source of the Yellow luminescence band in GaN by gas-source molecular beam epitaxy and the green luminescence band in single crystal ZnO", *Solid State Communications*, Vol. 106, No. 10, pp. 701-704, 1998.
- [7] H. J. Egelhaaf, D. Oelkrug, "Luminescence and nonradiative deactivation of excited states involving oxygen defect centers in polycrystalline ZnO", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 161, p. 192, 1996.
- [8] J. Lee, J. Song, "A study on c-axis preferred orientation at a various substrate temperature of ZnO thin film deposited by rf magnetron sputtering", *J. Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, Vol. 9, No. 2, pp.196-203, 1996.
- [9] S. A. Studeninkin, N. Golego, and M. Cocivera, "Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis", *J. Appl. Phys.*, Vol. 84, No. 4, pp. 2287-2294, 1998.
- [10] K. Vanheusden, C. H. Seager, W.L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, "Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors", *Appl. Phys. Lett.* 68 (3), 15, pp. 403-405, 1996.