

# Hot Wall 법에 의한 ZnS 박막의 제작과 기초적 물성연구

## Growth and characterization of ZnS thin films by Hot Wall Method

허성곤, 이상태  
한국해양대학교 운항시스템공학부

Sung-Gon Heo, Sang-Tae Lee  
Division of ship operating systems engineering, Korea Maritime University

### Abstract

The ZnS thin films were deposited on non-alkali glass substrate by the Hot Wall method. The thin films grown at various evaporation cell and substrate temperature were characterized by spectrophotometer and X-ray diffraction to investigate the optical and structural characteristics. The deposition rates were increased with increasing the cell temperature, and were decreased with increasing substrate. The optical characteristics of thin films depends on the deposition rates. The band gap energies measured at room temperature with 3.4~3.5eV are smaller than the theoretical value of 3.54eV. All ZnS thin films are oriented in (111) of the principal direction of a zincblende structure.

### 1. 서론

II-VI족 화합물인 ZnS는 3.5eV 이상의 금지대 폭을 가짐으로써 표시장치의 형광체 재료로 오랜 역사를 가지고 있으며 또한 박막의 반도체 재료로서 많은 연구가 진행되고 있다[1].

ZnS 박막은 응용분야에 따라 다양한 증착방법에 의해 제작·연구되고 있다. Hot Wall 법[2]은 증발관의 물질을 직접 가열하여 기체상태로 기판에 도달하게 하고 이것이 응집되어 막으로 성장하는 방법인데, 열역학적으로 평형상태에 가까운 조건하에서 성장시킴으로써 양질의 박막을 얻을 수 있다.

본 연구에서는 Hot Wall 법에 의해 무알칼리 유리 기판위에 ZnS 박막을 제작하여 제작조건에 따른 성장특성 및 박막의 물리적·광학적 특성을 막 두께 측정, Spectrophotometer 및 X선 회절에 의해 측정함으로써 ZnS 박막의 기초적 물성을 분석·검토함을 목적으로 한다.

### 2. 실험방법과 측정

본 실험에서는  $10^{-6}$ Torr의 성능을 갖는 고진공 저항 가열식 Hot Wall (HW)장치를 사용하였다. Fig. 1은 HW 증착장치의 개략도를 나타낸 것으로 증

착실인 chamber와 증착실의 진공을 형성시키기 위한 배기계통으로 되어 있다. chamber 내의 증발관은 저항 가열 방식의 석영 셀을 사용했다.

박막재료로서는 5N의 ZnS 분말을, 기판으로 무알칼리 유리 기판을 사용했다. 기판은 기판 홀더에 장착하기 전, 오염 물질을 제거하기 위하여 초순수와 아세톤을 이용한 초음파 세척을 행하였다. 장입하는 분말은 분말중에 포함되어 있는 가스의 배출 및 증발량의 안정화를 위해 증착시의 온도보다 높은 약 850°C의 온도로 약 1시간동안 증발관에서 예가열을 행했다.

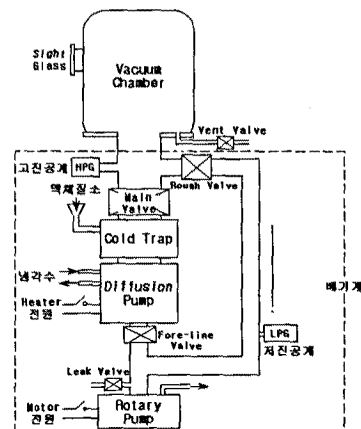


Fig. 1 Schematic diagram of hot wall equipment.

본 실험에서는 증발관 온도와 기판온도를 변수로 박막을 제작하였다. 증발관 온도를 550℃~850℃, 기판온도를 200℃~500℃로 하였다.

제작된 박막은 He-Ne 레이저광( $\lambda=3136\text{\AA}$ )을 이용한 반사간섭법(Multiple Beam Interferometry)으로 두께를 측정했으며, 광학적 특성 및 결정성을 평가하기 위해서 UV-VIS Spectrophotometer를 이용하여 투과 스펙트럼을 측정했다. 박막의 배향성과 결정성을 평가하기 위하여 X선 회절을 측정했다. 본 실험에 사용한 X선 회절장치는 2-Axis Diffractometer로 Cu-K $\alpha$ 의  $\lambda=1.5405\text{\AA}$ 의 파장을 이용했으며 측정범위  $2\theta$ 는 20~60°로 했다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 증착속도

Fig. 2은 ZnS의 증기압과 증착속도에 대한 증발관 온도 의존성을 나타내고 있다. 그림 중의 실선은 ZnS의 이론적 평균 증기압을 나타내고 있으며, 원이 실험중 증발관 온도에서의 실제 진공도를 나타내고 있다. 또한 사각형은 기판온도를 200℃로 하고 증발관의 온도를 변화시켰을 때의 증착속도를 나타낸다.

HW 장치는 열평형 상태에 가까운 조건하의 증착장치로 알려져 있지만 성장중의 실제의 진공도는 이론값보다 상당히 높다는 것을 알 수 있다.

증착속도에 대해서는 증착시의 기판온도와 증발관 온도를 고려해야 한다.

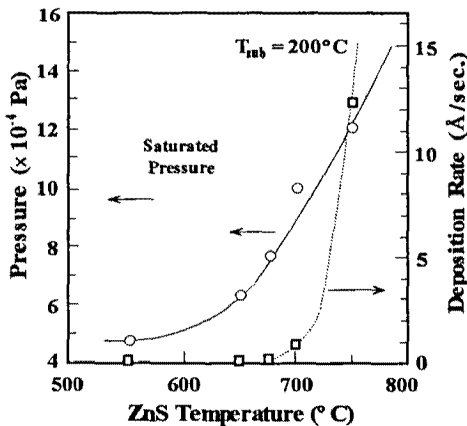


Fig. 2 The dependence of evaporation cell temperature on deposition rates. The saturated vapor pressure of ZnS are also shown.

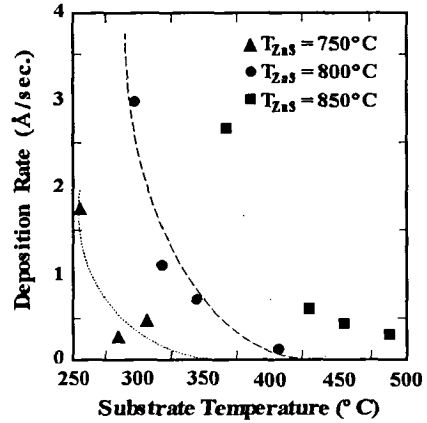


Fig. 3 The dependence of substrate temperature on deposition rates.

박막의 증착은 증발관 온도가 약 700℃이상에서 시작되어 증발관 온도의 증가와 더불어 급격히 증가함을 보여주고 있다. 기판에 부착되어 박막으로 성장하는 양은, 증발관 온도에 의해 결정되어 기판에 도달하는 ZnS 증기량을  $Q_1$ , 기판에 도달한 증기량중 기판온도에 따라 재증발되는 증기량을  $Q_2$ 라 할 때, 단순히  $Q_1 - Q_2$ 로 계산할 수 있다. 따라서 기판온도가 200℃인 경우, 증발관 온도가 약 700℃가 될 시 비로소  $Q_1 > Q_2$ 로 되어 기판에 박막이 형성되고 있음을 알 수 있다. 즉, 증발관 온도가 약 700℃이상에서는 증발관 온도의 증가와 더불어 기판에 도달하는 ZnS 양은 급격하게 증가하는 데 비하여 기판온도는 일정하여 재증발되는 양이 일정함으로써 박막의 성장속도는 증발관 온도에 의해 기판에 도달하는 증기량에 비례하여 급격히 증가되고 있음을 실험결과는 잘 보여주고 있다.

Fig. 3은 ZnS 증발관을 750, 800, 850℃로 하고, 기판온도를 변화시킬 시의 증착속도를 나타낸다. 모두 기판온도가 상승함에 따라 증착속도가 지수함수적으로 감소하고 있음을 알 수 있다. 이 결과는 앞에서 언급했듯이 동일한 증발관 온도에서는 기판에 도달하는 ZnS의 증기량이 일정한 반면 기판온도가 증가하면 기판으로부터 재증발하는 양이 급격히 증가함으로써 박막으로 성장되는 양이 급격히 감소하는 것을 의미한다.

#### 3.2 박막의 광학적 특성

박막의 흡수단을 평가하기 위하여 UV-visible을 이용한 투과 스펙트럼을 측정했다.

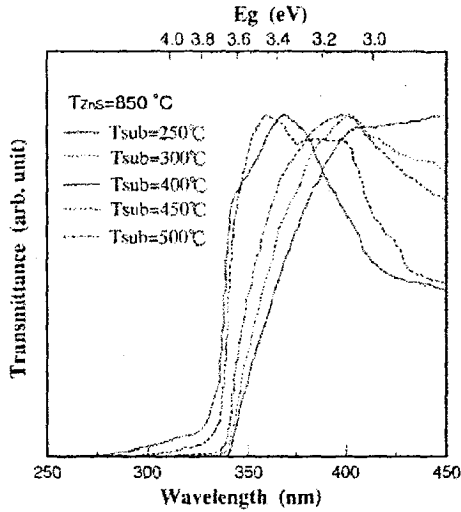


Fig. 4 UV-visible transmission spectra of ZnS thin films grown at various substrate temperatures.

Fig. 4는 증발관 온도를 850°C로 하고 여러 가지 기판온도에서 성장시킨 박막의 투과 스펙트럼을 나타내고 있다. 기판온도가 500°C의 경우를 제외하고는 기판온도가 높아지면 335nm 부근에서 스펙트럼의 상승이 급격함을 알 수 있다. 이것으로부터 본 실험의 경우 기판온도 450°C까지는 기판온도의 상승에 따라 ZnS 박막의 광학적 특성이 개선되고 있음을 알 수 있다. 그러나 이 스펙트럼은 증발관 온도를 850°C로 한 것이다. 증착 속도에 대한 기판온도 의존성에서 알 수 있듯이 기판온도가 높아 지면 증착속도가 낮아진다. 이러한 사실을 고려하여 기판온도와 증발관 온도를 조절하여 동일 증착속도를 갖는 박막의 광학적 특성을 조사했다. Fig. 5는 증착속도가 약 0.5 Å/sec.인 박막의 투과 스펙트럼을 나타낸 것으로 광학적 특성은 기판온도 및 증발관 온도에 관계없이 거의 일정한 결과를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이 결과는, 광학적 특성은 Fig. 4에서 언급했던 기판온도에 의한 것보다도 주로 증착속도의 변화에 의존하고 있다는 것을 의미하고 있다.

투과 스펙트럼의 경우 스펙트럼의 장파장에서 박막 표면과 기판 계면사이에서 일어나는 간섭에 의한 파의 진동이 나타난다. 그러나 본 실험에서는 이러한 진동이 뚜렷하게 나타나지 않는다. 이것은 박막의 광학적 특성이 떨어지고 표면이 평탄하지 않다는 것을 의미하고 있다.

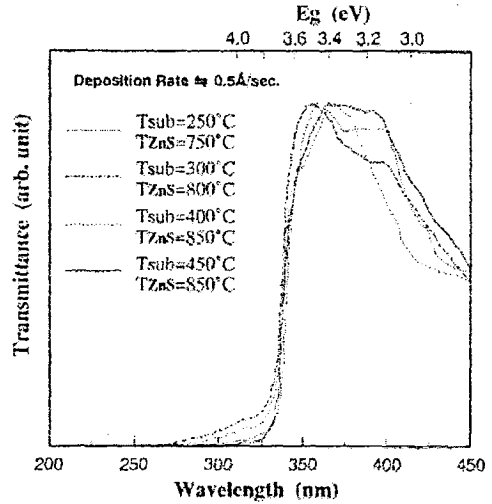


Fig. 5 UV-visible transmission spectra of ZnS thin films grown at about same deposition rates.

투과 스펙트럼의 상승 부분의 파장으로부터 박막 흡수단의 에너지, 즉 금지대폭  $E_g$ 를 구할 수 있다 [3]. Fig. 6은 증발관 온도를 850°C로 하고 기판온도를 변화시키면서 성장시킨 ZnS 박막을  $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 의 방법으로 구한 금지대 폭을 나타낸다. ZnS의 에너지 갭은 이상적인 경우 실온에서  $\Gamma-\Gamma$  천이의 3.54eV로 보고되고 있다[4]. 실험결과는 대체적으로 이론값보다 작은 값을 나타내고 있으나 기판온도가 400 및 450°C의 경우 이론값에 가까운 큰 값을 나타냄으로써 결정성이 양호하다는 것을 알 수 있다.

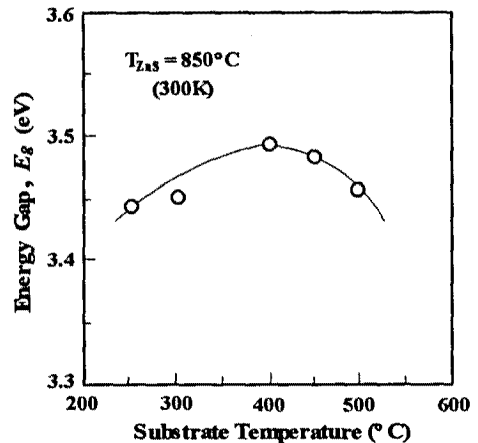


Fig. 6 Substrate temperature dependence of optical band gap energies.

### 3.3 박막의 결정구조와 결정성

Fig. 7은 ZnS 증발판 온도를 850°C, 기판온도 400 및 450°C, 진공도  $2.0 \times 10^{-2}$  Pa로 하여 성장시킨 ZnS 박막의 XRD 패턴을 나타내고 있다. 비교를 위해 ZnS 분말의 XRD 패턴과 RF Sputtering 장치에 의해 제작한 ZnS 박막[5]의 XRD 패턴도 나타내고 있다. 박막의 두께는 약 1μm의 샘플을 이용했다. 박막의 경우 제작방법에 관계없이 분말에서의 피크가 모두 나타나고 있으나 피크강도는 분말과는 상당히 다르게 나타나고 있다. 즉, 분말의 경우 (111) 피크 외에도 (200), (220) 및 (311)의 피크도 상당히 강하게 나타나고 있으나 박막의 경우 (111)면에서의 피크만이 강하게 나타나고 있다. 이것으로부터 결정구조가 섬아연광 구조를 하고 있으며 주배향은 (111)방향으로 갖고 있음을 알 수 있다. 주배향의 회절각을 보면 어느 경우이나 이론값과 동일한  $2\theta=28.6^\circ$ 에 나타나고 있다.

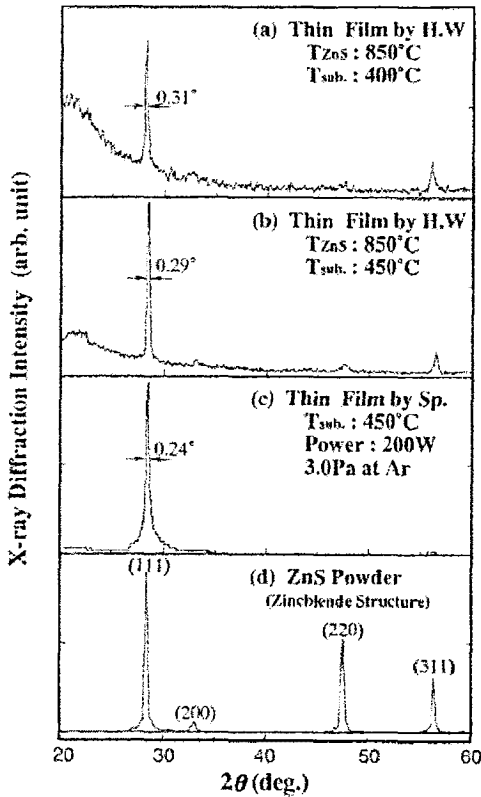


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of ZnS thin films grown at  $T_{sub}=400$  and  $450^\circ\text{C}$ . The patterns of ZnS powder and thin film grown by RF sputtering are also shown.

기판온도를 450°C로 하여 제작한 박막의 경우  $\Delta 2\theta$ 는  $0.29^\circ$ , 기판온도 400°C의 경우  $0.31^\circ$ 를 나타내고 있다. 이것은 Scherrer 식[6]에 의하면 기판온도 450°C의 경우가 결정립이 크며, 또한 회절강도도 강하게 나타냄으로써 결정성이 우수하다는 것을 의미하고 있다. 그러나 RF Sputtering 장치에 의해 제작한 ZnS 박막의 회절강도 및  $\Delta 2\theta$ 와 비교하면 박막의 결정성이 뒤떨어지고 있음을 시사하고 있다. 이것은 본 실험의 경우박막 제작에 있어서 제작 조건을 최적화함으로써 보다 양질의 박막을 성장시킬 필요가 있다는 것을 의미한다.

### 4. 결론

ZnS 박막을 Hot Wall 법에 의해 증발판 온도 및 기판온도를 변수로 하여 제작하여 광학적, 결정구조적 기본특성을 분석·검토하였다. 박막의 증착속도는 증발판 온도를 높일수록 증가하였으나 기판온도를 높이면 급격히 감소하였다. 박막의 광학적 특성은 증착속도와 밀접하게 관계하고 있다고 사료되며, 실온에서의 금지대 폭은 이론값보다 작은  $3.4 \sim 3.5\text{eV}$ 를 나타내어 결정중에 많은 결함이 존재함을 알 수 있었다. 박막의 구조를 분석한 결과 어느 경우에 있어서나 섬아연광 구조의 (111) 주 배향성을 나타내었다. 그러나 주 피크의 강도 및 반폭값으로부터 결정성은 대체로 양호하지 못했음을 알았다. 따라서 Hot Wall 장치에 의한 양질의 ZnS 박막을 얻기 위해서는 적절한 증착속도를 유지함이 중요하리라 사료되며, 나아가 최적 제작조건의 도출을 위하여 다양한 조건에서의 실험·연구가 지속되어야 할 것으로 사료된다.

### 참고문헌

- [1] H. Okuyama, K. Nakano, T. Miyajima and A. Akimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 30(1991) L1620.
- [2] A. Lopez-Otero, J. Appl. Phys. 48, (1977) 446.
- [3] M. W. Scott, J. Appl. Phys. 40 (1969) 4077.
- [4] The Electrical Engineering Handbook, Ed.-in-chief R. C. Dorf, CRC Press, Inc., (1993) 2534.
- [5] 이상태, 박사학위 논문, 도토리대학, 1997.
- [6] 加藤 誠軌, X線回折分析, 内田老鶴園 (1990) p 247.