

ZnO 완충층을 이용하여 증착시킨 ZnO 박막의 특성

Properties of ZnO Thin Films Using ZnO Buffer Layer

방규현*, 황득규*, 이동희*, 오민석**, 최원국**, 명재민*

(Kyu-Hyun Bang, Deuk-Kyu Hwang, Dong-Hi Lee, Min-Seok Oh, Won-Kook Choi, Jae-Min Myoung)

Abstract

ZnO buffer layers were used to grow ZnO films on c-plane sapphire substrates. The role of ZnO buffer layers in the growth of ZnO thin films on sapphire substrates was investigated by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and Photoluminescence(PL) measurements. At the optimized ZnO buffer layer thickness of 100 Å, FWHM of θ -rocking curve of ZnO thin films was minimized to 0.73 degrees and room temperature PL spectra showed that deep level emission was not hardly seen. The optimization of the ZnO buffer layer thickness resulted in improvements of the surface morphology and crystalline quality of ZnO thin films.

Key Words : ZnO, buffer layer, rf magnetron sputtering, sapphire substrate, SEM

1. 서 론

ZnO 박막은 성장 직후 n-type 전도성을 가지는 직접 천이형 반도체로서, 상온에서 3.37 eV의 넓은 밴드갭 에너지를 가지고 있으며, 높은 광학적 투명도로 인해 80년대부터 solar cell 등의 투명전극으로 사용되어왔고, 우수한 압전특성으로 인해 SAW (surface acoustic wave) 소자에의 이용 등 많은 활용범위를 가지고 있다. 최근 국내외적으로 ZnO의 넓은 밴드갭(3.37 eV)을 이용하여 광소자의 응용을 위하여 MBE[1], MOCVD[2], PLD[3], rf magnetron sputtering[4] 등을 이용하여 많은 연구가 진행되고 있으며, 차세대 반도체 소자인 DMS(diluted magnetic semiconductor)로의 응용가능성[5]으로 인해 활발한

연구가 진행중이다. 이러한 광소자 및 DMS 소자로의 응용을 위해서는 낮은 결함 농도를 가지는 ZnO 박막이 요구되며 이를 위해 다양한 기판 및 완충층을 이용하여 많은 연구가 진행되어 왔다[6-9].

c-면 사파이어 기판위에서 ZnO는 (002)면을 우선 성장방향으로 가지며, 격자상수의 불일치는 약 30%가 된다. 그러나 실제 박막 증착시 기판 위에서 ZnO (002)면은 사파이어 c-면에 대하여 30° 비틀어져 성장함으로써 격자상수의 불일치가 18%로 작아지는 것으로 알려져 있다[10]. 그러나 18%라는 큰 불일치로 인해 성장시 전위의 생성 밀도가 높기 때문에 결함 농도가 높게 된다.

따라서 본 실험에서는 격자간의 불일치를 해소하기 위하여 rf magnetron sputtering 방법을 사용하여 낮은 온도에서 ZnO 완충층의 두께를 변화시켜 증착한 후, 두터운 ZnO 박막을 증착시켜 박막의 여러 특성 변화를 살펴보았다.

* 연세대학교 금속공학과
(서울시 서대문구 신촌동 연세대학교)
Fax: 02-312-5375

E-mail : zno_led@yonsei.ac.kr)

** 한국과학기술연구원(KIST)
(서울시 성북구 하월곡동 39-1)

2. 실험

ZnO 박막을 증착하기 위하여 rf magnetron sputtering을 사용하여 우수한 박막 증착 조건[4]으로 알려진 rf power 120 W, 기판온도 600 °C, Ar과 O₂의 비가 1:1인 조건에서 실험을 행하였다. 기판은 TCE와 아세톤, 메탄올의 순서로 10분간 초음파 세척을 한 후 120 °C에서 황산과 인산을 3:1 비율로 섞은 용액에 10분간 예칭하였다. ZnO 완충층은 400 °C에서 증착하였고, 600 °C에서 10분간 어닐링을 실시하였다. 400 °C에서 사파이어 기판위의 ZnO 박막 증착 속도는 200 Å/min 으로 나타났고 시간을 조절하여 50 Å, 100 Å, 200 Å, 300 Å, 500 Å 두께의 ZnO 완충층을 얻었다. 어닐링 분위기는 Ar과 O₂의 비가 1:1인 조건에서 실시하였다. 각각의 완충층이 형성된 사파이어 기판 위에 약 0.6 μm 두께의 ZnO 박막을 증착시켰다. 박막의 표면 형상을 관찰하기 위해 SEM을 이용하였으며, 결정성을 평가하기 위해 XRD 측정을 실시하였다. 광학적 특성을 살펴보기 위해 Ar-ion laser(351 nm)를 이용한 상온 PL과 He-Cd laser(325 nm)를 이용한 극저온(9 K) PL을 측정하였고, 전기적 특성을 알아보기 위해 Hall 측정을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면형상의 변화

그림 1은 완충층의 두께변화에 따른 사파이어 기판상에서 성장한 ZnO 박막의 표면형상이다. 그림 1의 (a)는 완충층이 없이 증착된 ZnO 박막의 표면사진으로 결정립이 매우 미세하고 평탄한 표면을 나타내고 있다. (b)와 (c)의 경우는 각각 50 Å, 100 Å 두께의 ZnO 완충층위에 증착된 ZnO 박막의 표면사진으로써 결정립의 모양이 육각형의 형태를 유지하고 있으며 결정립의 크기가 완충층이 없는 사파이어 기판위에 증착된 ZnO 박막의 결정립 보다 상대적으로 큰 것을 보여주고 있다. 특히 (c)의 경우 표면의 형상이 아주 매끄럽고 결정입계가 보이지 않는다. 이는 기판과 박막의 격자간 불일치가 감소되어 ZnO가 보다 큰 결정립을 이루면서 증착되기 때문이다. 반면 (d)에서 보는 바와 같이 완충층의 두께가 200 Å으로 증가한 경우의 표면형상은 매우 무질서하였고, 표면의 거칠기는 50 Å과 100 Å의 두께에 비하여 크게 증가하였다. 완충층의 두께가 300 Å, 500 Å으로 증가하면서 (e)와 (f)에서 보여지듯이 결정립의 크기가 증가하며 표면의 거칠기가 점차로 감

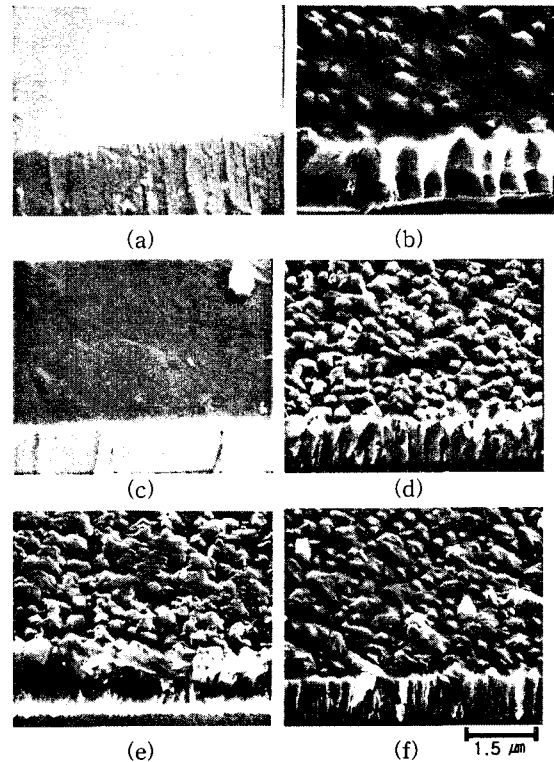


그림 1. 완충층의 두께에 따른 ZnO 박막의 표면과 벽개면의 SEM 사진, 완충층의 두께 (a) no buffer, (b) 50 Å, (c) 100 Å, (d) 200 Å, (e) 300 Å, (f) 500 Å

Fig. 1. SEM images of surface and cleaved cross section of ZnO films grown on sapphire ; (a) no buffer layer and ZnO buffer layer having thickness of (b) 50 Å, (c) 100 Å, (d) 200 Å, (e) 300 Å, (f) 500 Å, respectively.

소하였다. 이는 완충층이 100 Å정도까지 2차원 성장을 하여 평탄한 표면 위에 ZnO가 증착이 되어 완충층의 표면형상을 따라 결정립이 성장하는 반면, 완충층이 200 Å보다 두꺼워질 경우 완충층의 3차원 성장으로 인한 island들로 이루어진 거친 표면을 가지고 있어 ZnO 박막이 우선 성장 방향을 가지고 증착될 수 없기 때문이다.

3.2 결정성 평가

XRD 측정을 통하여 완충층의 두께에 따른 ZnO 박막의 결정 성장방향을 살펴보았다. 그림 2에 각각의 시편에 대한 XRD 측정결과를 나타내었다.

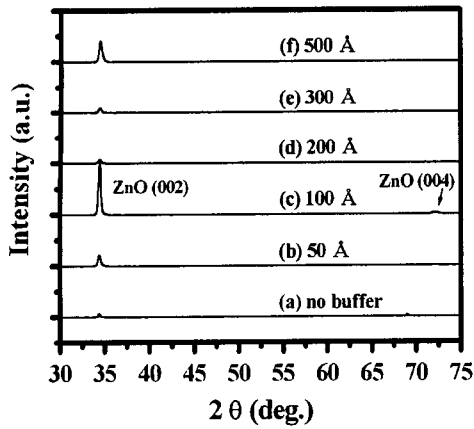


그림 2. 완충층의 두께변화에 따른 ZnO박막의 XRD
fig. 2. XRD spectra of ZnO thin films with different ZnO buffer layer thicknesses.

표 1. 완충층의 두께변화에 따른 ZnO 박막의 θ -rocking curve의 FWHM
Table 1. FWHM of θ -rocking curve of ZnO thin films with different buffer thicknesses.

Buffer Thickness	no buffer	50 Å	100 Å	500 Å
FWHM(°)	3.28	0.87	0.73	2.98

완충층의 두께에 따라 ZnO (002) peak의 강도가 다르게 나타났다. 이중 완충층의 두께가 100 Å인 ZnO 박막에서 (002) peak의 강도는 다른 시편들에 비해 크게 나타났으며(그림 2(c)), 표 1에서 보는 바와 같이 θ -rocking curve의 FWHM도 0.73°으로 가장 작게 나타났다. 각 두께에 따른 XRD pattern과 SEM 사진을 비교하여 볼때, 100 Å 두께의 완충층 위에 증착된 ZnO 박막의 평활하고 매끄러운 표면형상(그림 1.(c))은 매우 우수한 결정성을 나타낸다고 볼 수 있다. 완충층을 사용하지 않은 시편(그림 2.(a))과 완충층을 사용한 시편의 XRD pattern과 FWHM을 비교하여 볼 때 완충층위에 증착된 ZnO 박막이 (002)방향으로 우선성장 했다는 것을 알 수 있다. 이로 인해 ZnO 완충층은 ZnO 박막의 c-축 우선 성장에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

3.3 광학적 특성 변화

그림 3은 상온에서 측정된 PL의 결과이다. 모든 시편에 대하여 3.32 eV에서 band edge emission에 의해 발생하는 UV peak이 관찰되었다. 300 Å의 완충

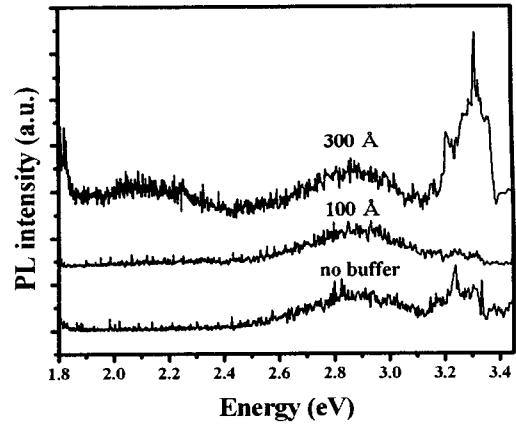


그림 3. 완충층의 두께변화에 따른 ZnO박막의 상온 PL
fig. 3. Room temperature PL spectra obtained from ZnO thin films with different ZnO buffer layer thicknesses.

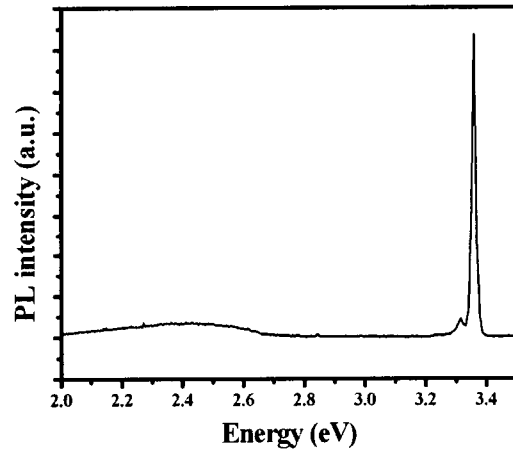


그림 4. ZnO 박막의 극저온 PL spectra
fig. 4. PL spectra of ZnO thin film at very low temperature

층 두께를 가지는 ZnO 박막의 경우 결정립 내에 존재하는 격자결함으로 야기되는 2.0 eV ~ 2.8 eV 부근의 deep level emission peak이 관찰되었고, 이로 인해 결정립 내부에 결함이 상당히 존재함을 간접적으로 확인할 수 있었다. XRD측정시 좋은 결정성을 나타내었던 100 Å의 경우, 상온 PL측정 결과 완충층이 없이 증착된 ZnO 박막의 결과와 거의 비슷한 결과를 나타내었다.

상온의 PL에서 200 Å, 300 Å 두께의 완충층위에 성장한 ZnO 박막을 제외하고 deep level emission이

거의 나타나지 않아 이를 정확히 측정해보기 위해 극저온(9 K) PL을 측정하였고 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 극저온 PL 측정결과 완충층 없이 증착시킨 ZnO의 경우 강한 band edge emission이 관찰되었으며, 상온의 PL보다 더욱 뚜렷한 deep level emission이 관찰되었다. 하지만 완충층 위에 성장시킨 시편들은 극저온 PL에서 어떠한 emission도 나타나지 않았다. 이러한 PL 측정에 대해서는 추후 연구를 통하여 밝혀나가야 하겠다.

3.4 전기적 특성 변화

각각의 시편의 전기적 특성을 살펴보기 위하여 Hall 측정을 실시하였다. 그러나 모든 시편이 매우 큰 접촉저항(> 25 MΩ)을 나타내어 전기적 특성 측정이 불가능하였다. 이는 결정의 질이 우수하여 결함에 의한 운반자 농도가 극히 적기 때문으로 생각되어진다.

4. 결론

사파이어 기판위에 ZnO 완충층의 두께를 변화시켜가며 ZnO 박막을 증착시켜 본 결과 완충층의 두께가 100 Å일 때 우수한 표면형상과 결정성을 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 박막의 성장 모델과 관련된 것으로 완충층이 2차원 성장을 할 때 증착된 ZnO 박막은 평탄한 완충층 표면 위에 증착되어 우수한 표면형상과 결정성을 나타내었고, 완충층의 두께가 증가하면서 완충층이 3차원 성장을 할 때 증착된 ZnO 박막은 3차원 성장에 의한 island들로 인해 거친 표면위에서 증착되었기 때문에 우선성장 방향으로 제대로 증착되기 어려워 표면형상과 결정의 질이 떨어진다. XRD peak의 강도가 증가할수록, 평활한 표면과 우수한 결정성을 나타내었다. 상온 PL 측정결과 완충층의 두께가 PL의 특성에 큰 영향을 끼치지 않았으며, 극저온 PL 측정에서 내부 결함에 의한 deep level emission의 관찰로 상온 PL에서 나타나지 않았던 결함을 확인 할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 서울대학교 반도체공동연구소의 공동시설 이용지원 프로그램의 지원을 받아 연구되었음.

참고 문헌

[1] Y. Chen, N. T. Tuan, Y. Segawa, H. Ko, S. Hong, T. Yao "Stimulated emission and optical

gain in ZnO epilayers grown by plasma assisted molecular beam epitaxy with buffers", Appl. Phys. Lett. vol 78, pp1469-1471, 2001.

[2] N.W. Emanetoglu, C. Gorla, Y. Liu, Y. Lu, "Epitaxial ZnO piezoelectric thin films for saw filters", Materials science in Semiconductor processing vol 2, pp247-252, 1999.

[3] Y. R. Ryu, S. Zhu, J. D. budai, H. R. chandrasekhar, P. F. Miceli, and H. W. White, "Optical and structural properties of ZnO films deposited on GaAs by pulsed laser deposition", J. Appl. Phys. vol 88, pp201-204, 2000.

[4] K. Kim, J. Song, H. Jung, S. Park, J. Song, W. Choi, "The grain size effects on the photoluminescence of ZnO/ α -Al₂O₃ grown by radio-frequency magnetron sputtering", J. Appl. Lett. vol 87, pp3573-3575, 2000.

[5] T. Fukumura, Zhengwu Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshigara, H. Koinuma, "Magnetic properties of Mn-doped ZnO", Appl. Phys. Lett. vol 78, pp958-960, 2001.

[6] A.A. Ashrafi, A. Ueta, H. Komano, I. Suemune, "Role of ZnS buffer layers in growth of zincblende ZnO on GaAs substrates by metalorganic molecular beam epitaxy", J. Crystal Growth, vol 221, pp435-439, 2000.

[7] K. Takahashi, T. Makino and Y. Segawa, H. Koinuma, M. Kawasaki, "Single crystalline ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO₄(0001) substrates", Appl. Phys. Lett. vol 75, pp2635-2637, 1999.

[8] H. Ko, Y. Chen, S. Hong, H. Wenisch and T. Yao, "Ga-doped ZnO films grown on GaN templates by plasma-assisted molecular beam epitaxy", Appl. Phys. Lett. vol 77, pp3761-3763, 2000.

[9] 윤옥희, 명재민, 이동희, 배상혁, 윤일구, 이상렬, "PLD법에 의해 제조된 ZnO 박막의 두께변화에 따른 특성 연구", 한국재료학회지 vol 11, pp319-323, 2001.

[10] Y. Chen, D.M. Bagnall, H. Ko, K. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, "Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c-plane sapphire : Growth and characterization", J. Appl. Phys. vol 84, pp3912-3918, 1998.