

사파이어 기판의 방향에 따른 ZnO 박막의 결정화 거동

Sapphire orientation dependence of the crystallization of ZnO thin films

조 태 식
(Tae Sik Cho)

Abstract

The sapphire orientation dependence of the crystallization of ZnO thin films has been studied using real-time synchrotron x-ray scattering. The amorphous ZnO thin films with a 2400-Å-thick were grown on sapphire(110) and sapphire(001) substrates by radio frequency magnetron sputtering at room temperature. The amorphous ZnO films were crystallization into epitaxial ZnO(002) grains both on the sapphire(110) and on the sapphire(001) substrates. The epitaxial quality, such as mosaic distribution and crystal domain size, of the ZnO grains on the sapphire(110) is high, similar to that of the ZnO grains on the sapphire(001). With increasing the annealing temperature to 600°C, the mosaic distribution and the crystal domain size of ZnO(002) grains in the film normal direction was improved and decreased, respectively.

Key Words : ZnO thin film, crystallization, sapphire orientation, synchrotron x-ray scattering

1. 서 론

최근에 ZnO, GaN, ZnSe 등과 같은 wide band gap 반도체 재료들은 blue light emitting diodes나 laser diodes의 개발을 위하여 각광받고 있다. 특히, ZnO는 큰 bond strength와 매우 안정한 excitations 등 주목할만한 특성을 갖는다.¹⁾ 그러나 ZnO 박막의 결함들은 효과적이고 지속적인 emission을 퇴화시킨다. 고품질의 ZnO 박막을 얻기 위하여 사파이어 기판의 방향성에 따른 연구가 있어 왔다.²⁾ 본 연구에서는 C형 사파이어(001) 기판과 A형 사파이어(110) 기판에 따른 ZnO 박막의 결정화 거동을 실시간 방사광 x-선 산란으로 조사하였다. 이 연구를 통하여

ZnO/사파이어 박막에서 기판의 방향성에 따른 epitaxial ZnO 결정립의 미세구조 변화와 열적 안정성에 관하여 연구하였다.

2. 실험방법

ZnO 박막은 rf 마그네트론 스퍼터링으로 사파이어(001) 기판과 사파이어(110) 기판 위에서 증착되었다. Carrier 기체는 Ar-10% O₂의 혼합물이 사용되었다. 기판온도는 상온이고, rf 파워는 1W/cm²이며, 박막의 증착속도는 2Å/min이었다. 박막의 두께는 x-선 reflectivity법에 의하여 2400 Å으로 결정되었다.

방사광 x-선 산란실험은 포항방사광가속기의 5C2 (K-JIST) 빔라인에서 수행되었다. 방사광 x-선의 파장은 1.333 Å 이었다. 상온에서 증착된 ZnO 박막은 공기중에서 실시간 시험을 위해 4차원 x-선 회절기에 장착된 소형 전기로를 사용하여 600°C까지 어닐링되었다. 어닐링 온도는 단계적으로 증가시켰

* 국립상주대학교 신소재공학과
(경북 상주시 가장동 386 상주대학교,
Fax: 054-530-5418
E-mail : tscho@sangju.ac.kr)

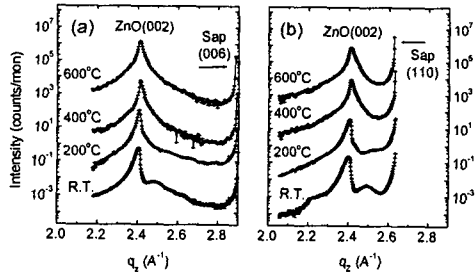


Fig. 1. X-ray powder diffraction profiles of ZnO thin films grown (a) on sapphire(001) and (b) on sapphire(110) measured at several temperatures during annealing.

으며, x-선 측정동안에는 일정하게 유지되었다.

3. 결과 및 고찰

사파이어 기판의 방향에 따른 ZnO 박막의 결정화 거동을 연구하기 위하여 실시간 어닐링동안 방사광 x-선 산란을 수행하였다. 그림1(a)는 사파이어 (001) 위에 상온 증착된 ZnO 박막의 어닐링 온도에 따른 powder diffraction profiles를 나타낸다. 600°C까지 어닐링 온도를 증가시킬 때, ZnO/사파이어(001) 박막은 어닐링 온도와 관계없이 항상 강한 ZnO(002) Bragg reflection을 나타내었다. 한편, 그림1(b)는 사파이어 (110) 위에 상온 증착된 ZnO 박막의 어닐링 온도에 따른 powder diffraction profiles를 나타낸다. 상온 증착된 ZnO/사파이어(110) 박막에서 ZnO(002) 결정상의 존재는 주목할 만하다. 600°C까지 어닐링 온도를 증가시키더라도 온도와 관계없이 항상 이러한 ZnO(002) 결정상은 유지되었다. 이상의 결과로부터, ZnO 박막은 사파이어(001) 위에서뿐만 아니라 사파이어(110) 위에서도 ZnO(002) 결정립이 어닐링동안 안정하게 존재하였다.

기판의 방향이 다른 ZnO/사파이어 박막에서 ZnO(002) 결정립의 heteroepitaxy를 확인하는 것은 중요하다. Epitaxy를 연구하기 위해서는 nonspecular 방향에서 다른 Bragg reflection을 관찰하는 것이 필요하다. 그림2(a)와 2(b)는 사파이어(001) 기판과 사파이어(110) 기판에서 기판 수직방향으로부터 61° 떨어진 nonspecular ZnO(101) reflections에서의 각각의 산란 강도 profiles를 나타낸다. 6-fold symmetry를 가진 강한 산란법의 존재는 ZnO(002) 결정립이 사파이어(001) 위에서뿐만 아니라 사파이어(110) 위에서도 epitaxial 결정립으로 존재한다는 사실을 나타낸다.

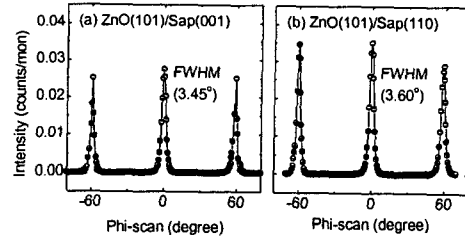


Fig. 2. X-ray intensity profiles of the ZnO(101) nonspecular reflections (a) on sapphire(001) and (b) on sapphire(110) substrates.

다. 또한 사파이어(001) 기판과 사파이어(110) 기판에서 ZnO(101)의 full width at half maximum (FWHM)이 각각 3.45°와 3.60°이라는 것은 in-plane mosaic distribution이 유사하다는 것을 나타낸다. Epitaxial 관계는 각각 ZnO(001)<100>//사파이어(001)<110>와 ZnO(001)<110>//사파이어(110)<012>로 요약되어진다.²⁾

일반적으로 결정축의 mosaic distribution은 Bragg reflection의 rocking 곡선에서 FWHM을 측정하는 것에 의하여 연구된다. ZnO 박막은 사파이어 기판 위에서 FWHM이 매우 sharp한 ZnO(002) 결정립과 상대적으로 FWHM이 broad한 ZnO(002) 결정립으로 구분되어 존재하는 것으로 알려져 있다.³⁾ 그림3(a)는 사파이어(001) 기판과 사파이어(110) 기판 위에서 어닐링 온도에 따른 FWHM이 sharp한 ZnO(002) 결정립의 FWHM 변화를 나타낸다. 어닐링 온도가 600°C로 증가함에 따라, 사파이어(001) 기판 위에서 ZnO(002) 결정립의 FWHM은 증가하지만 사파이어(110) 기판 위에서는 오히려 감소하여 mosaic distribution을 향상되었다. 그림3(b)는 어닐링 온도에 따른 FWHM이 broad한 ZnO(002) 결정립의

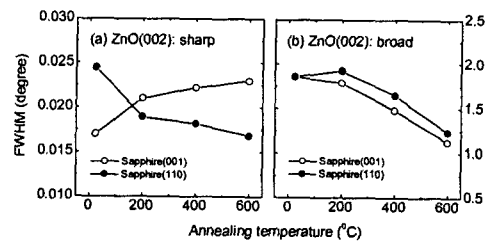


Fig. 3. FWHMs of the ZnO(002) grains grown (a) on sapphire(001) and (b) on sapphire(110) measured at several temperatures during annealing.

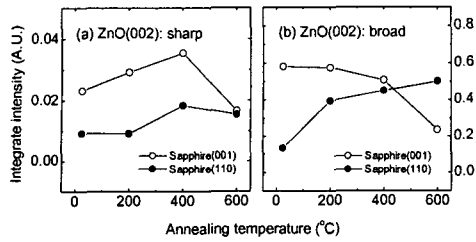


Fig. 4. Integrate intensities of the ZnO(002) grains grown (a) on sapphire(001) and (b) on sapphire (110) measured at several temperatures during annealing.

FWHM 변화를 나타낸다. 사파이어 기판의 종류와 관계없이 ZnO(002) 결정립의 FWHM은 유사한 값을 나타내었으며, 어닐링 온도가 증가함에 따라 ZnO(002) 결정립의 FWHM은 감소하였으며, 이는 mosaic distribution이 향상됨을 의미한다.

ZnO/사파이어 박막에서 FWHM이 매우 sharp한 ZnO(002) 결정립과 상대적으로 FWHM이 broad한 ZnO(002) 결정립의 양을 고려하는 것은 필요하다. 결정상의 양은 Bragg reflection에서 rocking 곡선의 면적과 관련한 적분강도를 측정하는 것에 의하여 결정된다. 그림4(a)는 사파이어(001) 기판과 사파이어(110) 기판 위에서 어닐링 온도에 따른 FWHM이 sharp한 ZnO(002) 결정상의 양을 나타낸다. 잘 배열된 ZnO(002) 결정상의 양은 사파이어(110) 기판보다 사파이어(001) 기판에서 많았으며, 어닐링 온도에는 의존하지 않았다. 한편, 그림4(b)의 FWHM이 broad한 ZnO(002) 결정상의 양은 어닐링 온도에 의존하였다. 온도가 증가하면 사파이어(001) 기판 위에서는 broad한 ZnO(002) 결정립의 양이 감소하지만, 사파이어(110) 기판 위에서는 오히려 증가하였다.

그림5(a)는 사파이어(001) 기판과 사파이어(110) 기판 위에서 어닐링 온도에 따른 FWHM이 sharp한 ZnO(002) 결정립의 film normal 방향으로의 crystal domain size를 나타낸다. 잘 배열된 ZnO(002) 결정립의 crystal domain size는 사파이어 기판의 종류와 관계없이 온도가 200°C로 증가하면 커지다가 그 이상의 온도에서는 감소하였다. 한편, 그림4(b)는 서로 다른 사파이어 기판 위에서 어닐링 온도에 따른 FWHM이 broad한 ZnO(002) 결정립의 film normal 방향으로의 crystal domain size를 나타낸다. 어닐링 온도가 600°C로 증가함에 따라, 사파이어(001) 기판과 사파이어(110) 기판 위에서 ZnO(002) 결정립의 crystal domain size가 감소하였다.

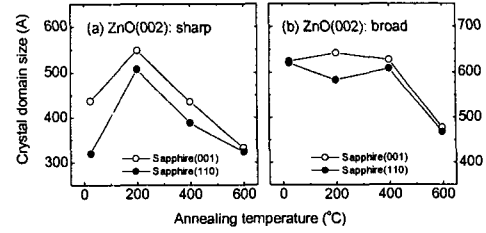


Fig. 5. Crystal domain sizes of the ZnO(002) grains grown (a) on sapphire(001) and (b) on sapphire (110) measured at several temperatures during annealing.

4. 결론

실시간 방사광 X-선 산란을 이용하여 sapphire 기판의 방향에 따른 ZnO 박막의 결정화거동을 연구하였다. ZnO 박막은 방향성이 다른 sapphire 기판 위에서 rf 마그네트론 스퍼터링으로 상온에서 2400 Å의 두께로 제조되었다. 사파이어(001) 기판 위에서뿐만 아니라 사파이어(110) 기판 위에서도 ZnO 박막은 epitaxial ZnO(002) 결정립으로 존재하였다. ZnO/사파이어(110) 박막의 epitaxial quality는 sapphire(001) 기판에서와 유사한 결과를 나타내었다. 600°C까지 어닐링하는 동안 박막면과 수직인 방향에서의 ZnO(002) 결정립의 mosaicity는 향상되지만, crystal domain size는 감소하는 결과를 나타내었다.

감사의 글

ZnO 박막의 제조에 도움을 준 포항공대 신소재공학과 대학원의 김현승에게 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] Z.K. Tang, G.K.L. Wong *et al*, "Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films", *Appl. Phys. Lett.*, **72**(25), pp. 3270-3272, 1998.
- [2] P. Fons, K. Iwata *et al*, "Uniaxial locked epitaxy of ZnO on the a face of sapphire", *Appl. Phys. Lett.*, **77**(12), pp. 1801-1803, 2000.
- [3] S.I. Park, T.S. Cho, S.J. Doh, J.L. Lee, and J. H. Je, "Structural evolution of ZnO/sapphire (001) heteroepitaxy studied by real time synchrotron x-ray scattering", *Appl. Phys. Lett.*, **77**(3), pp. 349-351, 2000.