

이온빔으로 질화처리된 사파이어기판위에 성장한 ZnO박막의 특성

박병준¹, 정연식², 박종용², 최두진², 최원국², 윤석진²
¹연세대학교, ²한국과학기술연구원

Properties of ZnO thin film grown on Al₂O₃ substrate pretreated by nitrogen ion beam

Byung-Jun Park, Yeon-Sik Jung¹, Jong-Young Park², Du-Jin Choi, Won-Kook Choi², Seok-Jin Yoon²
¹Yonsei Uni, ²Korea Institute Science and Technology

Abstract

In this study, zinc oxide(ZnO) having large misfit(18.2%) with sapphire was tried to be grown on very thin nitride buffer layers. For the creation of various kinds of nitride buffer layer, sapphire surface was modified by an irradiation of nitrogen ion beam with low energy generated from stationary plasma thruster (SPT) at room temperature. After the irradiation of ion beam, Al-N and Al-O-N bonding was identified to be formed as nitride buffer layers. Surface morphology was measured by AFM and then ZnO growth was followed by pulsed laser deposition (PLD). Their properties are analyzed by XRD, AFM, TEM, and PL. We observed that surface morphology was improved and deep level emission related to defects was almost vanished in PL spectra from the ZnO grown on nitride buffer layer.

Key word : ZnO, PLD, nitride buffer layer, AlN, PL

1. 서 론

최근 들어 가장 활발한 연구가 진행되고 있는 광재료 기술분야중 하나가 화합물 반도체를 이용한 광소자의 연구 개발 분야이다. GaN와 동일한 Wurtzite 결정구조를 가지는 ZnO의 경우 상온에서 3.37 eV의 에너지 밴드갭과 60meV의 엑시톤 결합에너지를 가지고 oscillation strength가 커서 우수한 광효율을 기대할 수 있으며 비교적 낮은 온도에서 박막의 성장이 가능하다는 기법상의 장점으로 청색계열의 단파장 및 자외선 광다이오드(LED)와 레이저 다이오드(LD)소자재료로서 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적으로 ZnO 박막의 기판재료로 사용하고 있는 사파이어(c-Al₂O₃)(0001)기판의 경우 박막과의 큰 격자불일치(18.28%)를 가짐으로 불가피한 결함의 증대를 야기하여 박막의 광학적 품질을 저하시키고 있다. 이러한 이종기판에서 우수한 박막을 얻기 위해서는 일반적으로 격자간 불일치를 줄일 수 있는 완충층을 이용하는 시도가 보고되어지고 있다[1][3].

본 연구에서는 질화 처리를 시행한 사파이어 기판을 완충층으로서의 영향을 알아보기 위하여 SPT(stationary plasma thruster)를 이용하였다. nitrogen ion beam 처리를 통하여 Al-N과 Al-O-N 결합을 가지는 얇은 nitride buffer 층을 형성하여

XPS를 통해 내부의 결합을 확인하여 dominant 한 Al-N결합의 사파이어 기판위에 KrF ($\lambda=248\text{nm}$) excimer laser를 이용한 PLD(pulsed laser deposition)법을 이용하여 ZnO를 증착시켰으며, 완충층으로서의 역할을 일반적인 화학세정만을 거친 사파이어 기판과의 관계를 비교하며 관찰하였다.

2. 실험

증착 시 사용된 기판은 단결정 사파이어(Al₂O₃)(0001)를 사용하였으며 기판의 평면도를 최소화시키기 위하여 초음파 부스에서 TCE-아세톤-에탄올을 각각 10분 세척 후 120 ℃의 3:1로 혼합된 H₂SO₄:H₃PO₄ 용액에서 화학세정을 거친 후 DI water로 행구어 내었다. 화학 세정된 사파이어 기판의 질화는 저에너지, 고이온선량 의 SPT를 통하여 시행하였다. N₂⁺ 및 N⁺ 이온 주사 후에 기판위에 수십Å의 (약 18Å TRIM 전산모사 결과) Al-N과 Al-ON 결합이 표면에 형성되었음을 XPS결과를 통하여 알 수 있었다. 박막 증착을 위한 타겟으로는 고순도(5N)의 ZnO 타겟을 이용하였으며, 터보펌프를 통하여 챔버 내 초기진공을 1×10⁻⁶Torr로 유지하였으며, purifier를 통하여 고순도 산소 가스(5N)를 MFC를 통하여 350mtorr의 산소분압 하에서 기판온도 600℃을 유지하면서 박막을 증착시켰

다. 화학적 세정된 기판과 질화 처리시킨 기판위에 같은 조건의 ZnO를 증착하여 그 특성을 XRD, AFM, TEM, PL측정을 통하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 질화처리를 시행한 완충층의 분석

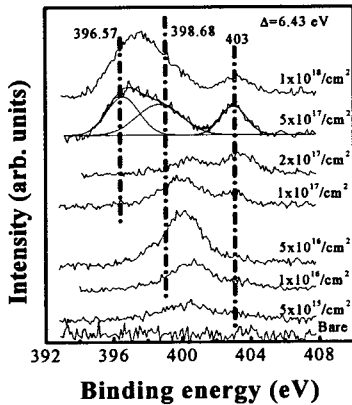


그림 1. 이온선량에 따른 XPS 측정결과

그림 1은 질화 처리시 에너지를 고정하며 이온선량에 따른 XPS결과를 보여주고 있다. 보여주는 바와 같이 $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ 에서 $5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 까지는 결합하지 않은 NO결합을 보여주고 있다. 이온선량이 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 가질 경우 기판에서 Al-O-N 결합이 시작이 되었으며 이온선량의 증가에 따라 $5 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 에서는 Al-O-N 결합에서 Al-N 결합으로 전이가 됨을 알 수 있었다. 이는 55keV N^+ 이온주입에서의 보고와는 조금 다른 점으로 $10^{16}/\text{cm}^2$ 의 이온선량에서 우세한 Al-N 결합과는 다른 점을 알 수 있다[2]. 이는 주입시 에너지의 세기가 기존 사파이어의 Al-O 결합을 끊고 N- base의 Al-N 결합에 작용한 것으로 생각되어 진다. 이온선량을 증가시키기에 따라 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ 에서는 Al-N 결합이 우세한 질화면을 만들 수 있었다. 이는 이온주입 질소가 초기에는 사파이어 표면에서 N-결합을 유도 하며, 이온선량의 증가에 따라 O-N결합인 Al-O-N을 형성시킨다. 이온선량의 증가에 따라 결합 빈도 또한 증가되며 이에 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ 이온선량에서는 사파이어 표면을 Al-N 결합이 우세한 형태로 질화 되는 것을 알 수 있다. 이는 11keV의 N_2^+ 이온주입시 Al-O-N이 우세한 결과를 보여주었던 RIB(reactive ion beam)와는 약간 차이를 보여주었다[1]. Al-O의 결합 내에 Al-N 결합의 존재는 국부적인 기판인 사파이어 격자의 특성변화를 가져

오며 이는 기보고 되어진 GaN 박막의 성장시 이온주입을 시행하여 Al-N화 된 사파이어기판에서 박막성장의 완충층 역할을 유사하게 예상할 수 있었다[2].

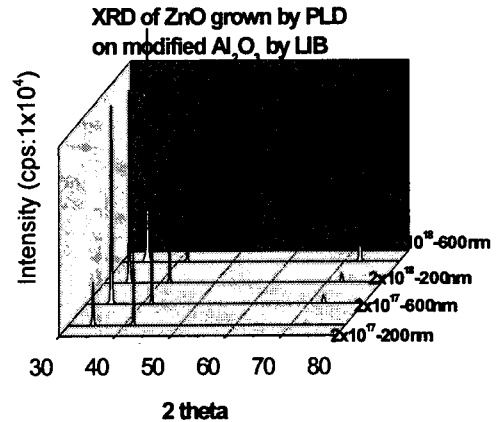


그림 2. ZnO 박막 두께에 따른 측정결과

3.2 증착된 박막의 물리적 특성

그림2는 SPT 소스를 통하여 N_2^+ 의 2×10^{17} , $2 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ 이온선량으로 각각 표면 질화 처리한 사파이어 표면에 ZnO 박막을 증착한 후 XRD측정을 시행한 결과이다. 증착한 박막에서는 $2\theta=34.4^\circ$, 72.6° 근처에서 각각 (002), (004)의 우수한 c축 배향성을 지닌 ZnO 및 $2\theta=42.6^\circ$ 의 (006)사파이어 회절 피크가 관찰되었다. Al-N 결합이 우수한 $2 \times 10^{18}/\text{cm}^2$ 이온선량으로 질화 처리된 사파이어 표면에서 성장된 박막은 200 nm와 600 nm의 두께차이에도 불구하고 상대적으로 비슷한 ZnO(002)피크가 관찰되었다. 따라서 Al-N 결합이 우세한 질화 처리된 사파이어 표면층이 완충층으로서 역할을 한다는 것을 짐작할 수 있었으며, 이는 그림 3의 TEM측면 형상 관찰에서도 살펴볼 수 있다.



그림 3(a). no nitride buffer layer

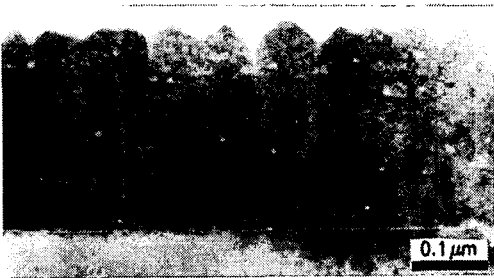


그림 3(b). with nitride buffer layer irradiated at the ion fluence of $1 \times 10^{18}/\text{cm}^2 (\text{N}_2^+)$

그림 3(a)의 경우 화학세정만을 거친 기판위에 성장한 ZnO 박막의 TEM 측면형상이다. 일반적으로 적층성장이 잘된 박막에서 보여주는 c축으로 배향된 주상구조가 관찰되어지나 각 격자간의 크기와 표면 형상 또한 불균일함을 알 수 있었다. 그림3(b)의 경우 질화 처리를 시행하여 Al-N의 결합이 우수한 기판위에 성장한 ZnO 박막의 측면형상으로 일반 기판에서 성장된 박막에 비하여 격자의 크기는 작게 형성되었으나 c 축 배향되어진 주상 구조가 우수하며, 각 격자 크기와 표면의 형상이 매우 균일함을 관찰할 수 있었다. 박막과 기판 계면에서의 완충층으로서의 역할은 질화 처리된 기판과 ZnO박막간의 계면 응력이 관여했거나 증착 과정에서 ZnO 박막으로 확산함에 의한 것으로 사료된다[4][5]. 이는 표면의 AFM결과에서 화학세정을 거친 기판에서 적층 성장된 박막의 표면 거칠기(RMS)값이 11nm에 비하여 3nm로 크게 향상되는 계기가 되었으며, AlN 결합이 우수한 표면 질화처리층이 완충층으로서의 역할을 했을 것이라 사료된다.

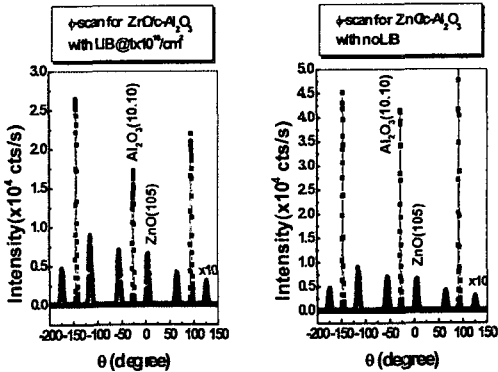


그림 4. ϕ -scan의 결과

그림4는 그림3의 시편의 ϕ -scan의 결과를 나타낸 것이다. 일반적으로 격자 불일치가 큰 이종기판에

서 박막의 성장시 나타나는 응력완화의 방향으로 격자 회전이 일어나게 된다. 사파이어위에 증착된 ZnO의 경우 a축으로 6 fold symmetric 하게 30° rotation이 발생하며, 응력의 완화 방향으로 성장이 일어나는 것으로 알려져 있다[6]. 여기에서 우수한 AlN 결합을 갖는 표면 질화 층을 완충층으로 사용하여 응력을 완화시켜 일반적으로 이종기판에서 나타나는 격자회전을 제거하여 내부 계면의 응력 집중으로 발생되어지는 결합전위를 줄여 내부의 격자 결함을 줄이려 하였으나 질화 처리된 사파이어 기판에서 성장된 박막 또한 a축 30° 로 회전 성장이 관찰되었다. 이는 저에너지 이온빔으로 처리된 Al-N또는 Al-O-N질화층의 두께가 응력완화를 시키기에는 충분히 두껍지 않은 것처럼 생각되며, 또한 대부분이 비정질 결정 상태로 존재하여 고온상태에서 N^+ 플라즈마로 처리된 결정성이 우수한 경우에 비하여 덜 효과적인 것으로 판단된다.

3.3 증착된 박막의 광특성

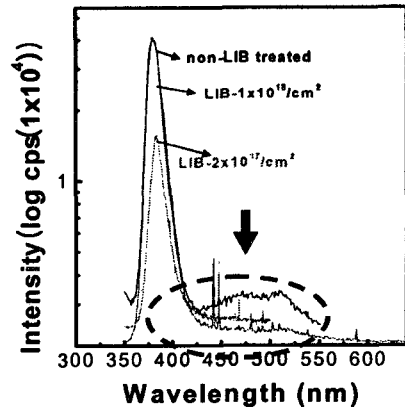


그림 5. PL 측정결과

그림5는 SPT 소스를 이용하여 2×10^{17} , $1 \times 10^{18} / \text{cm}^2$ 이온선량으로 질화 처리를 각각 시행한 기판에서 성장된 ZnO 박막의 PL특성을 나타내었다. 그림으로 보이듯이 NBE(near band edge)만의 강한 근 자외선 발광을 보여주고 있으며, 로그스케일로 도식되어진 발광강도에서 자외선 이외에 발광이 작게 보여지는 피크는, ZnO 박막 증착시 일반적으로 나타나는 산소 공핍이나 아연과잉을 원인으로 보는 결합 피크가 적다는 것이며 박막이 화학조성적으로 잘 맞게 증착되었음을 알 수 있다[7]. 완충층 역할을 하는 질화 처리된 박막에서 성장되어진 박막의 경우 그림4의 XRD ϕ -scan 결과에서 보듯이

격자회전은 제거하지 못하였으나, 내부 결합이 화학세정만 거친 사파이어 기판에 비하여 적다는 것을 발광특성을 통하여 확인 할 수 있었다. 이에 질화 처리된 사파이어의 표면은 ZnO 박막의 증착시 제공되는 에너지에 따라 계면에서의 박막과 기판간의 용력 흡수 및 산소공공형성을 좌우하는 결합을 해소하여 완충층으로서 역할을 한 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 적층성장이 까다로운 PLD(pulsed laser deposition) 방법으로 양질의 ZnO 박막을 증착시키기 위하여 기판을 표면 질화 처리함으로써 Al-N 결합이 우수한 질화층을 완충층으로 도입하였다. 박막과 계면의 TEM 분석 및 박막의 광특성을 PL측정을 통하여 알아본 결과 SPT 소스를 통하여 표면 질화 처리를 시행한 사파이어 기판 위에 증착한 ZnO박막의 경우 우수한 c 축배향성의 주상구조를 보였으며 박막표면의 거칠기 또한 향상되었음을 알 수 있었고, 질화 처리된 표면에서의 원자배열은 질화층의 내부 잠재 계면에너지나 기판에서 ZnO박막으로의 질소 확산의 원인으로 grain size 감소하며 이로서 잔류 압축응력을 감소하는 특성을 보인 거라 생각된다. 이는 질화 완충층위에 성장된 ZnO 박막의 향상된 RMS roughness와 TEM 측면 분석에서 용력집중이 완화된 계면의 관찰 및 PL측정에서 ZnO 고유의 산소공공의 기여로 발생되어지는 결합 피크의 감소를 통하여 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 KIST "단결정 ZnO 제작 및 응용 (2E18160)" 의 지원 하에 이루어졌음을 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] W. K. Choi, S. C. Choi, H. J. Jung, S. K. Koh, D. Byun and D. W. Kum, "Surface Modification of α -Al₂O₃(0001) by N₂⁺ Ion Irradiation", J. Vac. Sci. Technol. A16(6), p3311-1313. 1998.
- [2] Y. S. Cho, E. K Koh, Y. J. Park, D. Koh, E. K. Kim, Y. Moon, S. J Leem, G. Kim and D. Byun, "Effects of N⁺-implanted sapphire (0 0 0 1) substrate on GaN epilayer" Journal of Crystal Growth Vol, 236, p538-544 2002.
- [3] Agus. Setiawan, H. J Ko, S. K. Hong, Y. Chen and T. Yao "Study on MgO buffer in ZnO layers grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on Al₂O₃ (0001)"Thin Solid Films Vol. 445 p213 - 218, 2004.
- [4] R. Kogima, S. Okabayasi, T. kashihara, K. Horai, T. Matsunaga, E. ohno, N. Yamada, T. Ohta "Nitrogen doping effect on phase change optical disks", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37, No. 48, p2098-2103, 1998.
- [5] T. H. Jeong, M. R. Kim, H. Seo, J. W. Park, C. Yeon and C. Yeong, "Crystal structure and microstructure of nitrogen doped-Ge₂Sb₂Te₅ thin film", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39, p2775-2779, 2000.
- [6] Y. Chen, D. M. Bagnall, Z. Zhu, T. Sekiuchi, K. T. Park "Growth of ZnO single crystal thin films on c-plane (0001) sapphire by plasma enhanced molecular beam epitaxy" Journal of Crystal Growth Vol. 181, p165-169 1997.
- [7] S. H. Bae, I. G. Yun, D. S. Seo, J. M Myoung, S. Y. Lee "PLD증착변수에 따른 II-VI 족 화합물 ZnO 반도체 박막의 발광 특성 연구", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 14, No. 3, p. 246-250, 2001.
- [8] J. Y. Park, Y. S. No, B. J. Park, H. W. Lee, J. W. choi, J. S. Kim, Y. Ermakov, S. J. Yoon, Y. J. Oh and W. K. Choi "Low-energy ion beam treatment of a -Al₂O₃(0001) and improvement of photoluminescence of ZnO thin film", The 7th Korea-China workshop on Advanced materials, p. 87-92, 2003.
- [9] W. K. Choi, "ZnO를 이용한 광재료 및 Nano 광소자 개발", 세라미스트 Vol. 6, No. 2, p5-13, 2003.