

# NI법에 의한 기계적 특성에 미치는 ZnO박막의 기판재의 영향

정헌채\* · 김동현\* · 윤한기\*\* · 임희섭\*\*\* · 유윤식\*\*\*

\*동의대학교 기계공학과 대학원

\*\*동의대학교 기계공학부

\*\*\*동의대학교 기초과학연구소 및 물질과학부

## Influence of Substrate on Mechanical Characteristics of ZnO Thin Film by NI Technology

Hun-Chae Jung\*, Dong-Hyun KIM\*, Han-Ki Yoon\*\*, Hee-Sup Lim\*\*\*, Yun-Sik Yu\*\*\*

\*Department of Mechanical Engineering, Graduate school of Dong-Eui University, Busan, Korea

\*\*Division of Mechanical Engineering, Dong-eui University, Busan, Korea

\*\*\*Research Institute of Basic Sciences and Division of Physics, Dong-Eui University, Busan, Korea

**KEY WORDS:** PLD Method 펄스레이저 증착법, ZnO Thin Film ZnO박막, Hardness 경도, Elastic Modulus 탄성계수, Nano Indentation Technology 나노 인덴테이션 기법

**ABSTRACT:** Recently there has been a great world-wide interest in developing and characterizing new nano-structured materials. These newly developed materials are often prepared in limited quantities and shapes unsuitable for the extensive mechanical testing. The development of depth sensing indentation methods have introduced the advantage of load and depth measurement during the indentation cycle. In the present work, ZnO thin films are prepared on the Glass, GaAs(100), Si(111), and Si(100) substrates at different temperatures by pulsed laser deposition(PLD) method. Because the potential energy in c-axis is low, the films always show c-axis orientation at the optimized conditions in spite of the different substrates. Thin films are investigated by X-ray diffractometer and Nano indentation equipment. From these measurements it is possible to get elastic modulus and hardness of ZnO thin films on all substrates.

### 1. 서 론

펄스레이저를 사용한 박막증착은 그 방법이 간단하여 강유전체(ferroelectrics), 비정질 다이아몬드(amorphous diamond), 폴리머(polymers), 화합물 반도체(compound semiconductor) 등 여러 물질에 적용되어 우수한 증착특성이 보고되고 있다. 그 중에서도 III-V nitride 물질인 GaN를 기저로 한 Light Emitting Diodes(LEDs)와 Laser Diodes(LDs)의 안정성 및 고효율성의 이유로 인해 많은 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 하지만, Nichia, Cree 등의 두개의 일본, 미국회사가 독점적으로 생산하고 있어, 이의 사용시 막대한 로얄티를 지불해야하는 실정이다. 이러한 이유로 이와 비슷한 물리적, 화학적 특성을 유지하는 새로운 광학재료의 개발이 강력히 요구되고 있다. 이들 재료 중 하나인 II-VI족 반도체인 ZnO은 결정학적으로는 GaN과 같은 Wurtzite구조로서, 상온에서 3.36eV의 direct band gap, 60meV의 큰 exciton binding energy, 그리고 2248K의 높은 융점을 가지는 특성을 가지고 있기 때문에 LEDs와 LDs 같은 전자소자개발에 사용될 수 있다(Makino, Isoya, Segawa, Chia, Yasuda, Kawasaki, Ohtomo, Tamura,

Koinuma, 2000, Ko, Chen, Zhu, Yao, 2000, Ryu, Zhu, Budai, Chandrasekhar, Miceli, White, 2000). 그러나 전자소자용으로 응용되기 위해서는 양질의 ZnO 에피박막이 성장되어야 하며, 여러 가지 증착조건에 따른 ZnO박막의 성장 및 기계적 특성도 함께 규명되어야 한다.

경도나 탄성계수 같은 기계적 특성 측정에는 일반적으로 비커스경도기, 로크웰경도기, 인장시험기 등의 사용되어왔으나, 크기가 아주 작은 전자소자들의 기계적 특성을 측정하기가 어려우므로 나노 인덴테이션 기법이 제안되었다. 이 방법은 뽕족한 압자를 수 mN크기의 하중으로 박막에 압입하여 측정된 하중과 변위의 데이터로부터 경도와 탄성계수 등의 기계적 특성을 평가하는 것으로 비커스와 같은 일반적인 경도기와는 달리 압입흔적이 너무 작아 그 크기를 쉽게 측정할 수 없는 경우에도 기계적 특성을 측정할 수 있는 방법이다(J. H. Han, 2002, Herbert, Pharr, Oliver, Lucas, Hay, 2001).

본 연구에서는 PLD(Pulsed laser deposition)방법을 사용하여 Glass, GaAs(100), Si(111), Si(100) 등 4종류의 기판위에 10 0℃~600℃의 박막제작온도에서 제작된 ZnO박막에 대해 XRD 분석을 행하여 ZnO박막을 구성하고 있는 grain의 결정성을 조사하고, 나노 인덴테이션 기법을 이용하여 박막제작온도에 따른 박막의 기계적 특성을 평가하였다.

제1저자 정헌채 연락처: 부산시 진구 가야동 업광로 995

051-890-2109 hun-cha@deu.ac.kr

## 2. 실험 방법

### 2.1 PLD방법에 의한 ZnO박막 제작

ZnO(Aldrich Co., 99.99%)분말을 사용하여 PLD용 세라믹 타겟을 제작하였다. 제작 시 100 MPa의 압력과 200 MPa의 정수압으로 직경이 10 mm, 두께가 2 mm인 예비 성형체를 얻었다. 이와 같이 얻어진 디스크 형상의 ZnO를 600℃에서 2시간, 1200℃에서 4시간동안 소결시켰다. 소결된 ZnO를 타겟으로 사용하여 PLD방법으로 박막을 제작하였다. 248 nm의 파장을 가진 KrF excimer laser(248; compex 205, Germany)는 챔버 내부의 ZnO 타겟 표면에 입사되도록 하였다. 이때 증착 조건은 산소분압 200 mTorr, 레이저 펄스 수 5 Hz, 레이저 에너지 밀도 200 mJ/펄스, 기판의 온도는 100℃~600℃, 그리고 타겟과 기판과의 거리는 5 cm였다. 제작된 박막의 구조적 특성을 알아보기 위하여 XRD(Rigaku, D/max 2100H, Japan)를 사용하여 결정성을 조사하였다. 사용된 X-선의 파장은 Kα1선으로 1.5405 Å이었다.

### 2.2 나노인덴테이션 측정

본 연구의 실험은 ZnO박막, 박막과 기판의 경계층, 기판의 특성을 평가하기 위해 각각 1g, 10g, 100g의 하중과 각각 0.05 g/s, 0.5 g/s, 5 g/s의 압입속도로 나노 인덴테이션 실험을 상온에서 수행하였으며, 최고하중에서 1초동안 유지하였다. Fig.

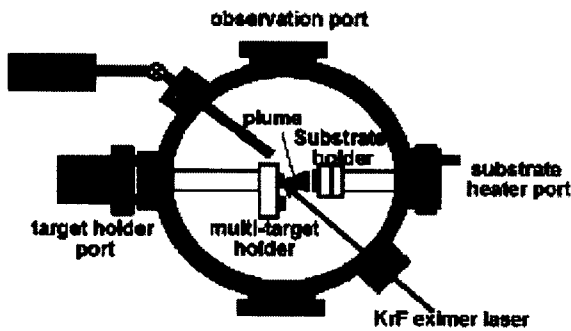


Fig. 1 PLD system

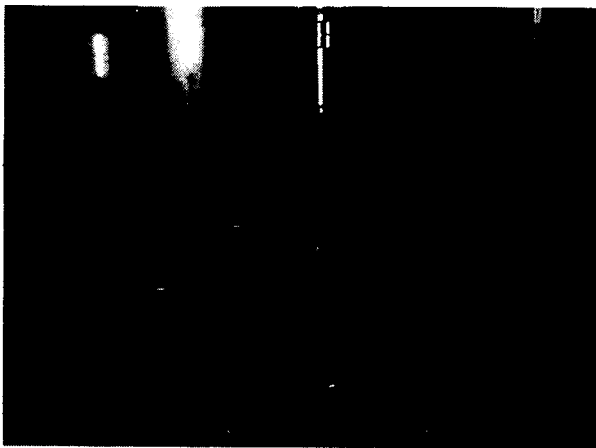


Fig. 2 Nano Indentation equipment

2는 본 연구에 사용된 나노 인덴테이션 장치로서 탄성계수와 경도를 구하기 위하여 압입하중  $P$ 와 압입깊이  $h$ 등을 컴퓨터로 처리할 수 있는 시스템을 갖추고 있다. Fig. 3은 압입시험의 변형 양상을 나타낸 그림으로서,  $h$ 는 총변형량,  $h_s$ 는 탄성 변형량을 나타내며,  $h_c$ 는 접촉깊이를 나타낸다. 탄성계수를 구하기 위하여 다음과 같은 Oliver와 Pharr가 제시한 식(1)과 식(2)를 적용하였다(Herbert, Pharr, Oliver, Lucas, Hay, 2001).

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (1)$$

여기서,  $S$ 는 강성을 나타내는 것으로 Fig. 4에서 보는바와 같이 하중제거 곡선의 최대하중 부분의 기울기로부터 구하였으며, 식(1)에 적용하여 환산탄성계수  $E_r$ 을 산출하였다. 압입의 형상 보정상수  $\beta$ 는 삼각뿔 형태의 Berkovich tip을 사용하였기 때문에 1.034를 적용하였다(J. H. Han, 2002, Herbert,

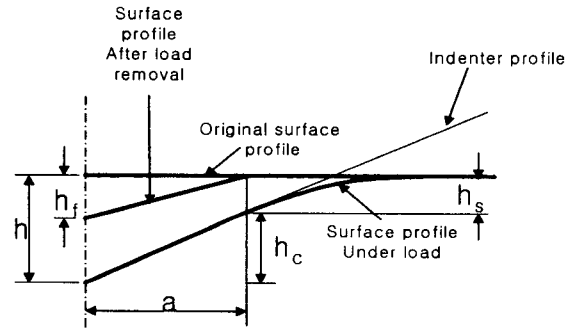


Fig. 3 Schematic representation of a section through an axisymmetric indentation used in analysis

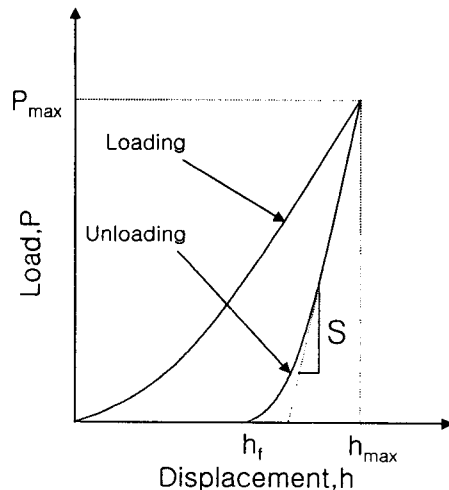


Fig. 4 Schematic representation of indentation load-displacement data during on complete cycle of loading and unloading

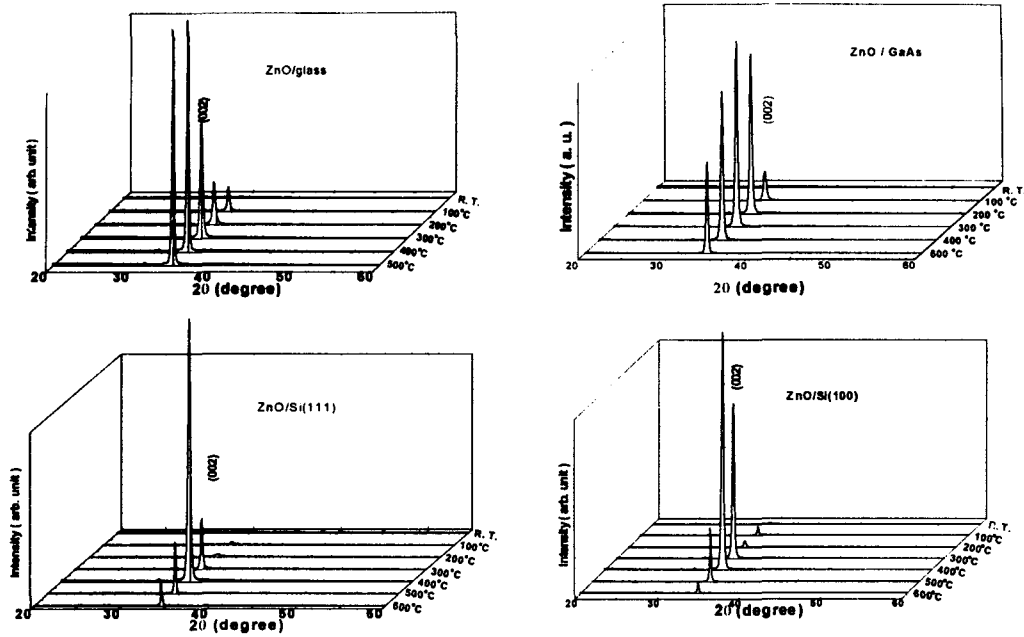


Fig. 5 XRD patterns of ZnO thin films grown at different temperature on (A)Glass, (B)GaAs(100), (C)Si(111), (D)Si(100) substrates

Pharr, Oliver, Lucas, Hay, 2001). 환산탄성계수  $E_r$ 과 시편의 탄성계수  $E_s$ , 압자의 탄성계수  $E_i$ 의 관계는 다음과 같다.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (2)$$

여기서,  $\nu_s$ 와  $\nu_i$ 는 각각 시편과 압자의 포아송비(Poisson's ratio)이며, 본 실험에서 사용된 나노인덴터의 다이아몬드 압자의 탄성계수와 포아송비는  $E_i = 1141 \text{ GPa}$ ,  $\nu_i = 0.07$ 이며, ZnO의 포아송비는  $\nu_s = 0.3$ 을 적용하였다. 또한, 경도는 식 (3)과 같이 압입하중과 접촉투영면적(contact area)으로 계산할 수 있다.

$$H = \frac{P}{A} \quad (3)$$

여기서, 접촉투영면적  $A$ 는 접촉깊이(contact depth)  $h_c$ 의 함수로  $A = 23.897 h_c^2$ 의 실험적 관계를 가진다.  $h_c$ 는 총변형량  $h$ 와 탄성변형량  $h_s$ 의 차이로 식(4)와 같다.

$$h_c = h - h_s = h - \epsilon \frac{P}{S} \quad (4)$$

압자선단 형상상수  $\epsilon$ 은 삼각뿔 모양의 0.75을 적용하였다(J. H. Han, 2002, Herbert, Pharr, Oliver, Lucas, Hay, 2001).

### 3. 실험 결과

#### 3.1 ZnO박막의 XRD 분석

Fig. 5에서는 각 기판에 따른 ZnO박막의 XRD패턴을 나타내고 있다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 모든 실험의 경우 (002)방향에서 XRD의 peak를 나타내었다. Fujimura에 의하면 ZnO 결정

인 경우 표면 에너지 밀도는 (002)방향이 가장 작은 값을 가진다고 제시하였다(Fujimura, Nishihara, Goto, Xu, Ito, 1993). 이것은 낮은 표면 에너지 밀도를 가지는 방향으로 입자들이 먼저 성장하게 될 것이며, 이 방향이 박막이 가장 먼저 성장하는 방향이 된다는 것이다. 즉, ZnO 박막이 (002)방향으로 우선방위성장을 한다는 것을 뜻한다. 또한 박막제작온도에 따라 (002)방향에 대한 XRD의 peak강도가 다르게 나타내었다. 이것은 ZnO의 결정성의 정도가 박막제작온도에 따라 변한다는 사실을 말해주고 있다. 박막제작온도는 ZnO박막의 결정화에 있어서 에너지를 공급하는 중요한 역할을 한다. 하지만 아주 높은 박막제작온도는 박막표면으로부터 원자들을 증발시켜 박막의 결정성을 떨어뜨

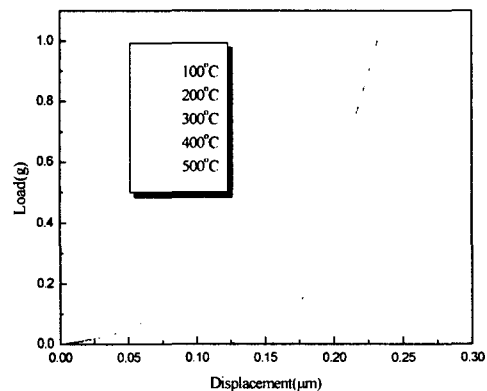


Fig. 6 Load-Displacement data of ZnO/Si(100) thin film fabricated at different temperature

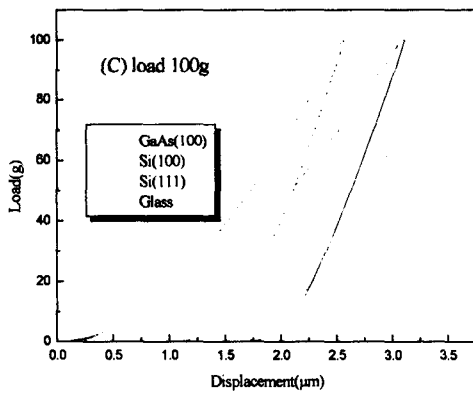
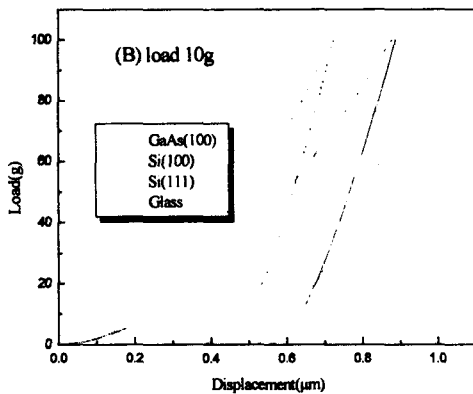
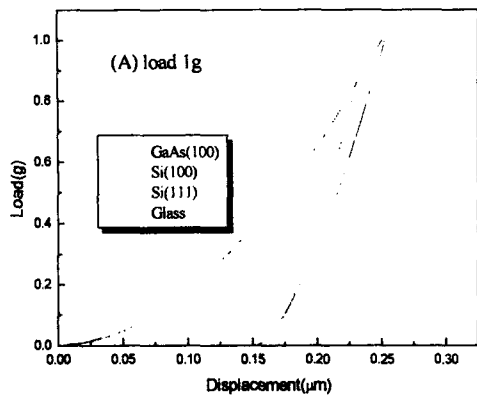


Fig. 7 Load-Displacement data of ZnO thin Film fabricated in Glass, GaAs(100), Si(111), Si(100) substrates at 400°C (A) load 1g (B) load 10g (C) load 100g

리게 하며, 낮은 박막제작온도는 에너지 공급이 부족하여 박막의 결정화를 저해하는 요인으로 작용하게 된다. 따라서 ZnO 박막의 결정성을 결정짓는 중요한 변수는 박막제작온도임을 알 수 있었다.

### 3.2 증착조건에 대한 영향

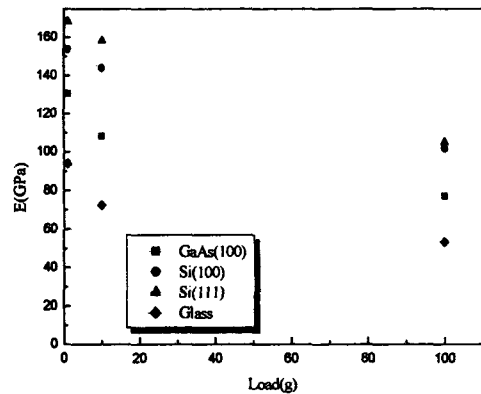
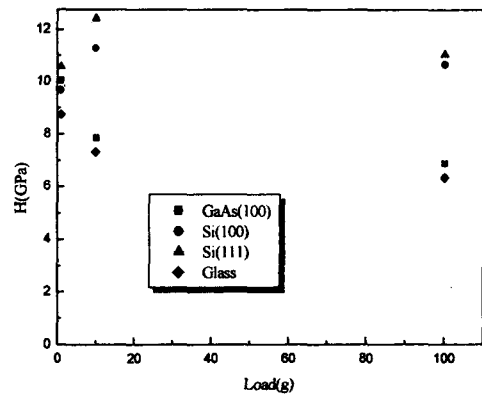


Fig. 8 Relation between mechanical characteristics and applied load

박막제작온도가 ZnO 박막에 미치는 영향을 조사하기 위해 본 연구에서는 100°C ~ 500°C에서 제조된 Si(100) 기판의 ZnO 박막에 대해서 작용하중 1g으로 실험을 수행하였으며, 그 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 박막제작온도 100°C에서 제작된 ZnO 박막의 경우 가장 작은 변위 값을 나타내었으며, 400°C의 경우 가장 큰 변위 값을 나타내었다. 이것은 박막제작온도에 따른 ZnO 박막의 입자크기에 대한 영향으로서 입자크기가 작을수록 큰 변위 값을 나타내었다.

Fig. 7은 기판이 ZnO 박막에 미치는 영향을 알아보기 위해 Glass, GaAs(100), Si(111), Si(100)의 4종류의 기판에 대해 작용하중 1g, 10g, 100g으로 나노인덴테이션 실험을 수행한 결과이다. 동일한 Si 기판의 경우 결정 방향 따라 다른 변위 값이 측정되었다. 이것은 Si(111)과 Si(100)의 결정면의 차이에 의해 생긴 결과로서, ZnO와 동일한 hexagonal 구조인 Si(111) 기판이 cubic 구조인 Si(100) 기판보다 ZnO 결정이 잘 형성되었기 때문에 ZnO/Si(111) 박막이 ZnO/Si(100) 박막보다 작은 변위 값을 나타내었다. 또한 동일한 cubic 구조인 GaAs(100)과 Si(100)의 경우 비슷한 변위 값을 나타내었으며, 비정질 재료인 Glass 기판의 경우 가장 큰 변위 값을 나타내었다. 따라서 기판의 결정구조가 ZnO 박막의 압입깊이를 결정짓는 중요한 변수임을 알 수 있었다.

실험으로부터 여러 작용하중에 따른 실험의 최대변위의 차이가 기판에 따라 다르게 나온다는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 박막두께가 400 nm인 것을 감안하면 작용하중 10g, 100g의 경우에는 압자는 박막을 통과하여 기판을 침입한 상태가 되어 각 기판의 특성을 나타내는 것으로 판단된다.

### 3.3 기계적 특성

본 연구에서는 각 기판에 증착된 ZnO박막의 경도와 탄성계수를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 경도와 탄성계수의 경우 또한 기판의 결정구조에 의해서 결정됨을 확인할 수 있었다. 경도는 기판에 따라 변화 양상이 달랐지만, 탄성계수는 모든 기판의 경우 감소하는 경향을 보였다. 이것은 1g의 하중이 작용하여 압자가 400 nm두께인 ZnO박막보다 작은 250 nm정도 침투한 경우는 실험결과가 ZnO박막에 대한 경도를 나타내지만, 10g과 100g의 경우에는 인덴터의 압자가 기판을 침입하여 기판의 경도를 측정하였기 때문인 것으로 판단된다. 또한 경도와 탄성계수 등의 측정에 있어서 박막의 두께가 500 nm이상의 경우에 박막의 고유한 특성을 평가할 수 있으며, 박막두께가 그 이하이면 낮은 값이 측정된다(J. H. Han, 2002). 따라서 ZnO박막의 경도는 실험에서 측정된 값보다 더욱 높은 값을 지닐 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 Glass, GaAs(100), Si(111), Si(100)의 4종류의 기판에 ZnO박막을 PLD방법으로 증착시키고, XRD를 이용하여 박막의 결정구조를 조사하였다. 그리고 각 기판에 증착된 ZnO박막과 각 기판을 나노인덴테이션 기법을 이용하여 경도와 탄성계수를 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) PLD방법으로 제작된 ZnO박막은 (002)방향으로 우선방위 성장을 하였다. 또한 박막제작온도에 따라 다른 결정형태를 나타내었으며, 결정성은 400°C에서 제작된 박막이 가장 우수하였다.

(2) 400°C에서 제작된 ZnO박막의 경우 입자의 크기가 가장 작았으며, 가장 큰 변위 값을 나타내었다. 또한 동일한 hexagonal 구조인 Si(111)기판의 경우가 가장 작은 변위 값을 나타내었으며, 기판의 결정구조가 ZnO박막의 압입깊이를 결정짓는 중요한 변수임을 확인할 수 있었다.

(3) 경도와 탄성계수에 영향을 미치는 중요한 요인은 기판의 결정구조이며, ZnO박막과 같은 구조인 Si(111)의 경우 가장 높은 값을 나타내었다. 하지만 500 nm이하의 박막두께에서는 고유한 특성을 평가할 수 없으며, 각 기판에 대한 ZnO박막의 경도는 실험에서 측정된 값보다 더욱 높은 값을 지닐 것으로 판단된다.

## 후 기

본 연구는 과학기술부·한국과학재단에서 지정한 지역협력연구센터(RRC)인 동의대학교 전자세라믹스센터와 BK21사업의 지원

원을 받았습니다.

## 참 고 문 헌

- Makino, T., Isoya, G., Segawa, Y., Chia, C. H., Yasuda, T., Kawasaki, M., Ohtomo, A., Tamura, K., Koinuma, H. (2000). "Optical spectra in ZnO thin films on lattice-matched substrates grown with laser-MBE method", *J. crystal growth*, 214/215, pp. 289-293.
- Ko, H. J., Chen, Y. F., Zhu, Z., Yao, T. (2000). "Photoluminescence properties of ZnO epilayer grown on CaF<sub>2</sub>(111) by plasma assisted molecular beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.*, 76, pp. 1905-1907.
- Ryu, Y. R., Zhu, S., Budai, J. D., Chandrasekhar, H. R., Miceli, P. F., and White, H. W. (2000). "Optical and structural properties of ZnO films deposited on GaAs by pulsed laser deposition", *J. Appl. Phys.*, 88, pp. 201-204.
- Fujimura, T., Nishihara, S., Goto, J., Xu, T., Ito (1993). "Control of preferred orientation for ZnOx films: control of self-texture", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 130, pp. 269-279.
- J. Malzbender, G. de With, J.M.J. den Toonder (2000). "Elastic modulus, indentation pressure and fracture toughness of hybrid coatings on glass", *Thin Solid Films*, 366, pp. 139-149.
- S. Suresh, A. E. Giannakopoulos (1998). "A new method for Estimating residual stresses by Instrumented sharp Indentation", *Acta mater*, Vol. 46, No. 16, pp. 5755-5767.
- J. H. Han (2002). "Principal and Application of Nanoindentation Test", *Journal of the KSME*, Vol. 42, No. 11, pp. 48-54.
- E. G. Herbert, G. M. Pharr, W. C. Oliver, B. N. Lucas and J. L. Hay (2001). "On the measurement of stress-strain curves by spherical indentation", *Thin Solid Films*, Vol. 398-399, pp. 331-335.
- S. J. Bull, T. F. Page, E. H. Yoffe, (1989). "An explanation for the indentation size effect in ceramics", *Phil. Mag. Lett*, 59, pp. 281-288.