

Graphoepitaxy법을 이용하여 SiO₂ 기판 위에 제작한 ZnO 박막의 특성에 관한 연구

김광희¹⁾, 최석철¹⁾, 이태훈¹⁾, 정진우¹⁾, 박승환¹⁾, 정미나¹⁾, 정명훈¹⁾, 양민¹⁾, Takafumi Yao²⁾,
장지호¹⁾

1) 606-791 한국해양대학교 반도체 물리전공, 부산시 영도구 동삼동 1번지

2) Institute for Materials Research, Tohoku University, Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai

Graphoepitaxy of ZnO thin films by Zn evaporation

K.H. Kim¹⁾, S.C. Choi¹⁾, T.H. Lee¹⁾, J.W. Jung¹⁾, H.C. Ahn¹⁾, C.Y. Lee¹⁾, S.H. Park¹⁾,

M.N. Jung¹⁾, M.H. Jung¹⁾, H.J. Lee¹⁾, M. Yang¹⁾, Takafumi Yao²⁾, *J.H. Chang¹⁾

1) Korea Maritime University, Major of Semiconductor Physics

2) Institute for Materials Research, Tohoku University, Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai

E-mail: khkim@bada.hhu.ac.kr, Tel: +82-51-410-4784

요약

Grating 이 형성된 SiO₂ 기판상에 ZnO 박막을 graphoepitaxy 법으로 형성시킬 것을 제안하고 그 가능성을 고찰하였다. Si(100) 기판상에 노광작업(photolithography)을 이용하여 요철구조를 형성시킨 다음 자연산화를 시켜서 SiO₂ 기판을 제작하였고, 제작된 요철구조 위에 열증착 법으로 Zn 를 증착시킨 후 이를 산화 시켜서 ZnO 박막을 형성 시켰다. 또한 열처리에 의한 결정성의 변화를 관찰하기 위하여 700 ~ 900 °C 에서 열처리를 하였다. 제작된 시료는 Atomic Force Microscopy (AFM) 로 표면을 관찰하였으며, Photoluminescence (PL) 을 이용하여 결정성의 변화를 관찰하였다.

Abstract

The feasibility of graphoepitaxial growth of compound semiconductors has been studied. Two kinds of substrates were prepared; one is smooth substrate, the other one is a periodic structured substrate. ZnO film was formed on both substrates by thermal evaporation of elemental Zn and natural oxidation of the deposited Zn. Thermal treatment was performed to improve the crystal quality and to investigate the effect of the periodic structure. Atomic force microscopy (AFM) and photoluminescence (PL) were used to characterize the samples. As a result, the improvement of crystallinity as annealing temperature increase, has been observed from both samples. The samples, annealed at 800 °C, show the best crystal quality in terms of PL linewidth. Also the sample grown on grating structure shows better crystal quality than the sample grown on flat substrate. It implies that the periodic structure affects the crystallinity of the films, and the graphoepitaxy of compound semiconductors is possible by using appropriate surface structure.

Keyword

Graphoepitaxy, ZnO, Grating, Annealing

1. 서론

정보통신의 시대에 살고 있는 우리는 일상 생활에서 수 많은 정보통신 소자를 사용하고 있다. 또한 보다 많은 정보를 자유로이 이용하려는 요구가 증대되어 저 소비 전력과 빠른 응답 속도를 갖는 정보통신 소자에 대한 필요성은 날로 증가 하고 있다. 이러한 정보통신용 소자 개발의 핵심 기술로 다층 박막 형성 기술을 거론하지 않을 수 없다. 각기 다른

역할을 하는 다층 구조를 형성시켜 소자를 구성하는 것은 전자 소자는 물론이고 광 소자에서도 가장 핵심적인 기술이기 때문이다. 박막을 형성시키기 위한 기술은 증착법 (Evaporation), 스퍼터법 (Sputter), 에피택시법 (Epitaxy) [1-3] 등으로 분류할 수 있으며, 그 중에서도 에피택시법은 가장 결정

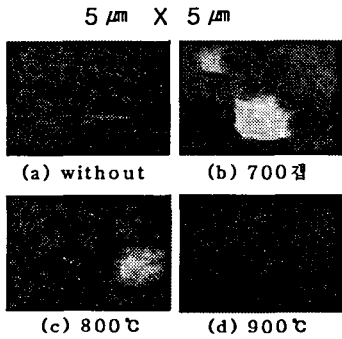


Figure1. AFM images of ZnO grown on flat substrate (a) without annealing, (b)700 °C, (c)800 °C, (d) 900 °C

성이 양호한 박막을 얻을 수 있는 방법으로 알려져 있다. 그러나 에피택시법은 격자정수의 부정합 (Lattice mismatch), 열팽창계수의 부정합 (thermal expansion coefficient mismatch), 전자가의 부정합 (Heterovalency), 결정구조의 부정합 (crystallography) 등 기판에 의해 제한을 받게 되는 한계가 존재한다. 이러한 한계를 극복하기 위해서 고안된 방법으로 epitaxial lateral overgrowth (ELO)[4], buffer layer[5], Graphoepitaxy[6-11] 등의 방법이 있다. 버퍼층 성장은 기판과 박막 사이의 불일치를 완충시키기 위한 것인데, 이것은 박막을 형성하는데 있어서 보완책 일뿐 궁극적으로는 해결책이 될 수 있는 것이 아니다.

Graphoepitaxy는 주기적인 구조 (본 연구에서는 Grating 으로 지칭) 를 가지는 비정질 기판 위에 결정 성장을 시도하면 기판 표면에 조사된 물질이 결정립을 형성하고 이 상태에서 형성된 결정립이 주기적인 구조의 영향을 받아 일정한 방향성을 가지게 되는 원리를 이용하는 방법이다. 이 방법에 의한 결정성장이 구현 된다면 기판의 제한이 없는 결정 성장이 가능하며, 따라서 대 구경 기판을 이용한 다양한 정보 통신용 소자들에 응용이 가능할 것으로 기대된다.

본 연구에서는 주기적 구조를 갖는 SiO₂ 기판상에 열증착법을 이용해서 Zn 를 증착시켜 ZnO를 박막을 형성 시켰다. ZnO는 3.44 eV의 밴드갭을 가지며, 60meV의 큰 자유 엑시톤 결합에너지를 가져 발광소자로서의 응용이 기대되는 물질이다. 이러한 ZnO는 예전에는 piezoelectric transducer, varistor, solar-battery 등에 응용이 되었으나, 요즘은 LED[12], LD[13], nano-structure field emitter, biological cursor, gas sensor등 고품질의 박막이 요구되는 곳에 응용이 기대되는 화합물이다. [14]

본 연구에서는 Graphoepitaxy 법을 이용한 ZnO 박막 성장의 가능성을 조사하였다. 주기적 구조가 형성된 Si 기판을 이용하여 비정질 기판을 제작하였고, 그 위에 Zn를 증착하고 이를 자연 산화시켜 ZnO 박막을 형성시켰다. 또한 형성된 ZnO의 구조적, 광학적 특성을 여러 가지 방법을 통해서 고찰해

보았다.

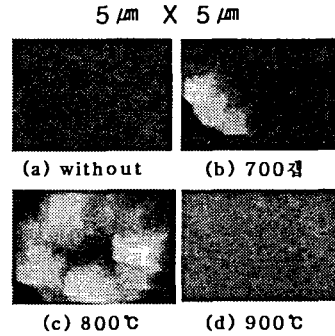


Figure2. AFM images of ZnO grown on corrugated substrate (a) without annealing, (b)700 °C, (c)800 °C, (d) 900 °C

II. 실험

실험에 사용한 Si(100) 기판은 실험에 앞서 유기 세척 (아세톤5분, 메탄올 5분, DI Water) 을 한 후에 불산 처리를 하여 준비하였다. 그리고 PR (Photo resistor) coating 및 photolithography 작업을 하고, KOH용액으로 30분 동안 etching 작업을 하여 요철 구조를 형성 시켰다. 요철 구조가 형성된 기판 위에 열증착법[1]으로 3000 Å 두께의 Zn를 증착 시켰다. 증착된 시료는 700 ~ 900 °C 에서 2시간 동안 H₂O 분위기에서 열처리를 해주었다. 그리고 제작된 시료는 표면의 변화를 관찰하기 위해서 AFM (Atomic Force Microscopoe) 를 관찰하였고, 시료의 광학적 특성을 관찰하기 위해서 PL (Photoluminescence) 를 이용하였다. PL은 저온에서 He-Cd (325 nm) 레이저를 이용하여 측정하였고 광출력은 10 mW 에서 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

그림1 은 평탄한 기판 위에 열증착법을 이용하여 Zn 증착 후 열처리를 한 시료의 표면을 AFM 으로 관찰한 결과이다. 그림 1-(a)는 열처리 하지 않은 시료, (b) 는 700 °C, (c) 는 800 °C, (d) 는 900 °C 에서 열처리 실시한 시료의 표면이다. 증착 직후의 표면 거칠기가 7.4 nm 정도였으나, 700 °C 에서 열처리 후 21.8 nm 로 증가하였고, 800 °C 에서 열처리 한 후에 7.5 nm 로 감소, 900 °C 에서 열처리 한 후에는 1.0 nm까지 거칠기가 감소 되었다. 또한 700 °C 와 800 °C 에서 열처리한 시료의 경우는 표면에 평균 1 μm x 1 μm 정도의 크기를 갖는 아일랜드 모양이 발견 되었다.

그림2는 주기적 표면 구조 (Grating 구조) 를 갖는 기판을 이용하여 Zn 를 증착하고 이를 열처리한 시료의 AFM 사진이다. AFM 관찰시 Grating 구조의 바닥을 기준으로 관찰하였다. 이 결과에서도 그림1에서 같이 700 °C, 800 °C 에서 열처리한 시료에

서 아일랜드 모양이 발견 되었다. 또한 열처리 온도에 따른 표면 거칠기의 변화는

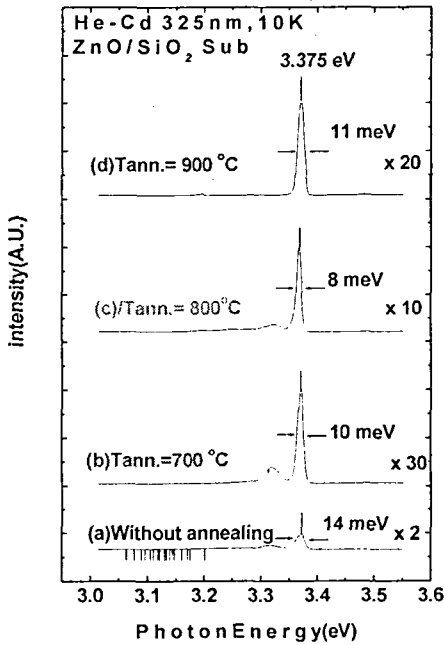


Fig3. PL spectrum result of ZnO grown on flat substrate (a) without annealing, (b)700 T/C, (c)800 T/C, (d) 900 T/C

열처리 하지 않은 경우 0.781 nm 에서, 700°C 에서 열처리 한 경우 24.32nm 로 증가하였고, 800°C 에서 열처리한 후 30.6 더 증가하였다가, 900°C 에서 열처리 하였을 때 14.3 nm의 약간 감소하는 경향을 보여주었다.

본 실험에서 열처리를 한 이유는 자연 산화된 ZnO의 경우 매우 작은 결정립을 갖는 다결정 상태로 분포할 것이므로, 이러한 결정립들이 열처리를 통한 재결정화 과정에서 어떻게 기판의 표면 구조의 영향을 받는지 알아보기 위해서였다. 따라서 앞서 설명한 대로 평탄한 기판과 grating 구조를 갖는 기판상의 열처리 결과가 차이를 보이는 것은 기판상의 표면 구조가 결정립의 재결정화 과정에 중요한 역할을 하고 있음을 나타내는 결과라고 생각된다. 재결정화 과정은 주어진 열에너지에 의하여 표면 원자의 확산, 증발 등을 통한 과정에서 이루어진다. 따라서 표면의 주기적 구조는 표면에서 원자의 확산 등의 운동을 제한하는 역할을 통하여 표면의 거칠기에 영향을 줄 수 있다.

그림 1과 그림 2에 공통적으로 700°C 에서 열처리한 경우에 표면의 거칠기가 증가한 것은 재결정화가 충분히 진행되지 못하여 표면의 거칠기가 증가한 결과로 판단되며 열처리 온도가 증가함에 따

라 표면의 거칠기가 감소하는 결과는 이러한 판단을 뒷받침 하고 있다. 하지만 그림 1과 그림 2의 결과에서 거칠기가 최대값을 갖는 온도가 평탄한 기

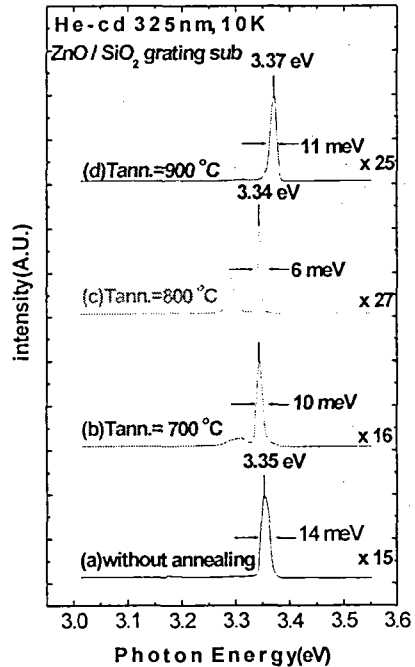


Fig4. PL spectrum result of ZnO grown on corrugate substrate (a) without annealing, (b)700 T/C, (c)800 T/C, (d) 900 T/C

판에서는 700°C, grating 구조를 갖는 기판에서는 800°C 로 서로 다른 점과, 표면 거칠기의 최소값이 평탄한 기판에서는 1 nm (900°C 의 경우) 까지 감소하나, grating 구조에서는 14.3 nm (900°C 의 경우) 로 차이를 보이는 원인은 grating 구조의 영향으로 이해되어야 할 것이다. Grating 구조에서는 재결정화가 일어날 수 있는 범위가 grating 의 폭에 의해서 제한되기 때문에 표면 원자들이 충분한 확산 거리를 가질 수 없고 따라서 동일한 온도에서 열처리를 하여도 평탄한 기판 보다 큰 표면의 거칠기를 가지게 된다고 생각한다.

그림 3은 평탄한 기판 위에 제작한 ZnO 시료들의 PL 측정 결과이다. 측정은 He-Cd laser (325 nm) 를 이용하여 10K에서 실시하였다.

Zn 를 증착하여 자연 산화시키는 방법으로 형성시킨 박막임에도 불구하고 3.375 eV 로 ZnO 의 자유 엑시톤에 가까운 위치에서 발광하고 있는 것을 알 수 있다. 결정성의 변화는 PL 결과에서 발광강도의 증가와 반치폭의 감소의 형태로 가장 분명하게 관찰 된다. 결정성의 증가에 따른 비발광성 재결합의 감소는 발광강도의 증가의 형태로 나타날 것이고, 결정성의 증가는 결정의 불균일성을 감소시키

므로 발광 피크의 반치폭은 감소하게 된다. 하지만 본 실험의 경우에 증착된 Zn의 두께가 300 nm 정도로 얇고, 열처리 중 재증발 등의 영향을 고려하면 발광강도 보다는 반치폭을 기준으로 결정성의 변화를 관찰하는 것이 가장 타당하다고 생각한다. 그림 3에서 반치폭과 발광 강도의 변화를 살펴보면 800 °C에서 열처리한 시료가 가장 양호한 결정성을 가지고 있음을 알 수 있다. 열처리 온도가 800 °C 이상으로 증가할 경우 발광 강도가 감소하고 반치폭이 증가하는 원인은 여러 가지로 생각해 볼 수 있으나, 기판과 ZnO 박막간의 상호 확산이 고온에서 열처리한 경우의 결정성 저하의 주원인이라고 보고된 바 있다 [15].

그림 4는 grating 구조 위에 제작한 ZnO 시료의 PL 측정 결과이다. ZnO의 peak값이 3.34 ~ 3.37 eV 범위에 걸쳐서 관찰되었으며, 반치폭은 열처리 온도의 증가에 따라 800 °C에서 6 meV까지 감소하였다가 900 °C에서 다시 증가하였다. 900 °C에서의 결정성 감소의 원인은 그림 3에서 설명한 것처럼 열처리중의 재증발에 의한 박막 두께의 감소나 기판과의 상호 확산에 의한 것으로 판단된다. 하지만 이 경우 피크의 발광 위치가 평탄한 기판과 약 30 meV 정도의 비교적 큰 차이를 보이는 점은 증착 및 열처리 등을 동시에 진행한 시료임을 감안할 때 기판의 grating 구조의 영향으로 판단되며 명확한 원인 설명을 위해서는 보다 상세한 분석이 필요하다고 판단된다.

여기서 평탄한 기판상에 제작된 ZnO 시료와 grating 구조를 이용하여 제작된 시료의 결정성을 광학적 특성을 통하여 비교하여 보면, 평탄한 기판상에 제작한 시료의 경우 800 °C에서 열처리한 시료의 반치폭이 8 meV로 가장 작았으나, grating을 이용하여 제작한 시료의 경우 6 meV로 평탄한 기판상에 제작한 시료보다 작은 값을 보였다. 또한 발광강도의 측면에서도 grating을 이용한 시료의 경우 평탄한 기판상에 제작한 시료의 약 3배에 해당하는 발광강도를 보여, 적절한 grating 구조의 선택과 열처리 등의 방법을 통해 화합물 반도체의 Graphoepitaxy법에 의한 결정성장이 가능할 것이라는 결론을 얻을 수 있었다.

IV. 결론

본 연구는 Graphoepitaxy법을 이용한 화합물 반도체 박막 형성의 가능성을 조사하기 위하여, Si 기판상에 주기적 요철구조를 제작하고, 그 위에 Zn를 증착한 후, 이를 자연 산화시켜 ZnO 박막을 형성시키고 이를 열처리하여 결정성의 변화를 관찰하였다. 먼저 AFM 사진으로 본 표면은 700 ~ 800 °C의 범위에서 열처리를 할 경우 아일랜드 구조를 형성하는 것이 관찰되었다. 이러한 아일랜드의 크기는 graphoepitaxy를 위한 주기적 표면 구조의 주기를 결정할 것으로 판단되었다. 또한 제작한 시료의 광

학적 특성을 비교한 PL결과에서는 열처리 온도가 상승함에 따라 반치폭과 발광 강도가 증가하여 결정성이 향상되는 것으로 판단되었다. 이러한 결과는 적절한 표면 구조의 설계 및 열처리에 의해서 Zn 증착이라는 간단한 방법으로도 비정질 기판상에 ZnO 박막을 형성시킬 수 있다는 점을 시사해주는 결과라 생각된다.

참고문헌

- [1] T.Mitsuyu, S. One and K. Wasa, Jan. J. Appl.Phys.20, 99(1981)
- [2] B.J.Kim and N-H Cho, J.Korean Ceramic Soc. 34, 1227(1997)
- [3] H.J.Ko, S.K.Hong, Yefen Chen, Takafumi Yao. Thin Solid films 409,153 (2002)
- [4] Isao Kidoguchi, Akihiko Ishibashi, Gaku Sunahara et al. Appl.Phys. Lett.76, 5 (2000)
- [5] J.Grandal, M.A.Sanchez-Garcia. Journal of crystal Growth 278(2005)
- [6] M. W. Geis, B-Y.Tsaur, and D. C. Flanders. Appl.Phys.Lett.41,16(1982)
- [7] In-seop Jung. Bull of the Korean List. of Metals 3,3(1990)
- [8] Keiko Kushida, Hirshi Takeuchi, Toshio Kobayashi. Appl.Phys.Lett.48,12(1986)
- [9] Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Akihiro Takagi, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano. Nature. 432. 25(2004)
- [10] G. Shimaoka and G. Komoriya. The Journal of Vacuum Science And Technology. 7. 1(1969)
- [11] M. W. Geis, D. C. Flanders, Hery I. Smith. The Journal of Vacuum Science And Technology. 16. 6(1979)
- [12] Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong, and H. W. White, J.C.G, 216 330 (2000)
- [13] T. Aoki and Y. Hatanaka, Appl. Phys. Lett. 76 3257 (2000)
- [14] Yasuhiro Igasaki and Hiromi Saito, J. Appl.Phys.69,2191(1991)
- [15] J.Y.Lee. sae mulli (the Korean physical society).48,5(2004)485~489