
주기적 표면 구조의 SiO₂ 기판을 이용한 ZnO박막의 Graphoepitaxy

정진우^{1)*}, 안현철¹⁾, 이창용¹⁾, 김광희¹⁾, 최석철¹⁾, 이태훈¹⁾, 박승환¹⁾, 정미나¹⁾, 정명훈¹⁾,
이호준¹⁾, 양민¹⁾, Takafumi Yao²⁾, 장지호^{1)*}

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

2) Institute for Materials Reserch, Tohoku University, Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai
908-8577, Japan

Graphoepitaxy of ZnO layers grown on periodic structured Si substrates.

J.W.Jung¹⁾, H.C.Ahn¹⁾, C.Y.Lee¹⁾, K.H.Kim¹⁾, S.C.Choi¹⁾, T.H.Lee¹⁾, S.H.Park¹⁾, M.N.Jung¹⁾, M.H.Jung¹⁾,
H.J.Lee¹⁾, M.Yang¹⁾, Takafumi Yao²⁾, J.H.Chang¹⁾.

1) Major of Semiconductor Physics, *Korea Maritime University*

2) CIR, *Tohoku University*, Sendai, Japan

* e-mail: jinwoo_jung@bada.hhu.ac.kr,

요 약

주기적인 구조를 갖는 Si (100) 기판을 이용하여 ZnO 박막을 graphoepitaxy 법으로 성장시키기 위한 가능성을 알아 보았다. photolithography에 의해 주기적 구조를 형성시켰으며, ZnO 박막은 RF-sputter 법으로 증착하여 시료를 제작 하였다. 제작된 시료는 700 °C~900 °C의 수증기 분위기에서 2시간동안 열처리 하여 열처리 온도에 대한 결정성의 변화를 고찰 하였다. 시료의 결정성은 Atomic Force Microscopy (AFM), PL(Photoluminescence) 를 통해, 표면과 광학적 특성의 변화를 고찰하였다.

ABSTRACT

The feasibility of graphoepitaxial growth of compound semiconductor has been studied. Two kinds of substrates were prepared; one is smooth substrate, the other one is a periodic structured substrate. ZnO film was deposited on both substrates by sputtering, and thermal treatment was performed to improve the crystal quality and investigate the effect of the periodic structure. Atomic force microscopy (AFM) and photoluminescence (PL) were used to characterize the samples. As a result, very similar change, the improvement of crystallinity, has been observed from both samples, except the sample annealed at the highest temperature. It implies the periodic structure affects the crystallinity of the films, and the graphoepitaxy of compound semiconductors is possible by using appropriate surface structure.

키워드

Graphoepitaxy, ZnO, annealing.

서 론

현대의 정보 통신용 소자는 여러 가지 박막 성장 기

술을 이용하여 제작된다. 따라서 양질의 박막 성장은 정보 통신용 소자의 개발에 매우 중요하며, 이 경우

기판의 선택은 양질의 박막 성장을 위해 매우 중요하다. 하지만 상업적으로 이용 가능한 기판은 제한되어 있는 반면, 소자 개발을 위하여 필요한 박막은 다양하기 때문에, 기판에 영향을 받지 않거나 최소화하기 위한 방법의 연구가 중요성을 더해가고 있다. Graphoepitaxy는 그러한 대안 중의 한가지로, 비정질 재료의 표면에 주기적 구조를 형성시키고 이를 이용하여 결정화된 박막을 성장시키는 방법이다.

단결정 기판 위에 박막을 형성할 때 기판과 박막간의 격자정수의 차이에 따른 격자정수의 불일치, 열팽창계수의 차이에 따른 기판과 박막간의 불일치, II-VI 족, III-V 족 화합물 반도체 사이의 원자가의 불일치, 기판의 결정구조와 박막의 결정구조의 차이에 의한 결정구조의 불일치 등이 모두 기판과 박막의 불일치에 의한 결합에 해당한다. 이러한 기판에 의한 결합들에 의한 박막성장의 문제점들을 해소하기 위해서 기판에 의한 영향을 완화하기 위한 여러 가지 방법이 연구되어 왔다. 본 연구에서는 Graphoepitaxy에 의한 ZnO 박막 결정성장의 가능성을 알아보기 위한 연구를 수행하였다. 결정 박막을 이루는 결정 입자들이 비정질 기판 위에 증착 될 때, 결정입자는 면간 energy를 최소화하는 방향으로 무질서하게 배열된다는 건 잘 알려진 사실이다. 그러나 비정질 기판 위에 일정한 방향으로 step 이 형성되어 있을 경우, 결정입자는 step을 따라 일정하게 배열되는 것으로 많은 연구에서 밝혀져 왔다. [1-5] 이렇듯 비정질 기판 위에 nm 주기의 인공적인 step 을 만든 뒤 결정입자의 epitaxia 성장을 시도하는 방법을 "graphoepitaxy" 또는 "artificialepitaxy" 라고 부른다. 이러한 연구는 지금까지 주로 비정질 기판 위에 금속 결정의 성장이나 Si 이나 Ge 등의 반도체 결정성장에 관하여 연구되어 왔으나 아직까지 화합물 반도체에 대한 연구는 매우 드물었다.

본 연구에서는 이러한 방법을 ZnO 라는 화합물 반도체에 적용하여 보았다. ZnO 는 오랜 연구 역사를 가지고 있으며, GaN, ZnSe, ZnS 등과 함께 넓은 띠 간격 반도체로서 발광 소자 및 여러 가지 분야의 응용을 위한 연구가 진행되어왔다. 특히 90년 대 들어서 양질의 박막 성장을 성장 할 수 있는 기술이 개발되면서 본격적으로 연구가 진행되었다[6-11]. 2000 년대에 들어서는 p형 도핑방법에 대한 결과 [7] 가 발표되면서 LD나 LED등의 광소자 응용 가능성을 제시하는 많은 연구 결과가 보고 되어 있다 [6-11].

본 실험에서는 단원자 물질들의 Graphoepitaxy 의 뿐만 아니라 화합물 반도체의 Graphoepitaxy 의 실현을 목표로, 주기적 구조를 형성시킨 Si 기판상에 스퍼터법으로[12] ZnO 박막을 형성하고 이를 열처리하여 표면과 결정성의 변화를 관찰하였다.

II. 본 론

실험 방법

본 실험에서는 주기적 구조가 형성된 SI(100) 기판 위에 RF 스퍼터를 이용하여 ZnO 박막을 증착 하였다. ZnO 박막을 증착 하기 전에 Si 기판은 아세톤과

메탄올 용액에 초음파 세척을 하였으며 유기 세척이 끝난 후, 3 μm (open) X 7 μm (close) pattern mask 를 이용하여 노광 작업을 실시하였다. 식각 공정은 KOH 용액을 써서 진행하였다. 스퍼터 공정 진행 전에 불산 (HF) 을 이용하여 Si 기판 위의 자연 산화막 을 제거하였다. 불산 세척 후에 바로 스퍼터링 장치 에 시료를 장착하였고 타겟으로 ZnO 를 사용하였다. 스퍼터링 가스로 Ar 이 사용되었고, 증착 전 챔버 내 에 약 ~ 10⁻⁶ Torr 까지 진공을 유지하였다. 증착은 상온에서 이루어졌으며, RF power 는 200W, Ar 가스 의 유량은 50 sccm, 그리고 챔버 내의 압력은 5m Torr 로 유지하였다. 증착하기 전에 ZnO 타겟 표면 의 오염을 제거하기 위해 30분 이상 프리스퍼터링을 실시 한 뒤, 셔터를 열고 30분 증착을 하여 300 nm 두께의 ZnO 박막을 성장하였다. Graphoepitaxy 법으로 제작한 시료와 결정성의 비교를 위해, 에칭하지 않은 기판에 에칭을 제외한 모든 공정을 같은 조건으로 진행한 별도의 시료도 제작하였다. 증착이 끝난 시료는 열처리에 의한 결정성의 변화를 관찰하기 위하여 진행하였다. 열처리 는 수증기 분위기에서 진행 하였으며, 열처리 온도는 700 °C, 800 °C, 900 °C 였다. 열처리 전후의 에칭 한 기판과 에칭하지 않은 기판상 에 제작된 시료의 결정성의 변화는 원자간력 현미경 (AFM) 을 이용한 표면의 관찰과 photoluminescence (PL) 을 이용한 광학적 특성을 이용하여 비교 분석 하였다.

결과 및 토의

본 실험에서 ZnO 박막은 Sputter법으로 성장하였다. 박막의 두께는 300 nm 였고 성장 후 결정성을 향상시키기 위해 수증기 분위기에서 열처리 하였다. 제작된 시료는 700 °C, 800 °C, 900 °C 도에서 열처리 하여 결정성의 변화를 관찰하였다.

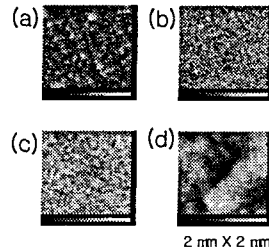


Figure 1. Atomic Force Microscope images of ZnO Film on flat SiO₂ substrate.

(a) As grown ZnO (b) 700 °C annealing (c) 800 °C annealing (d) 900 °C annealing

그림 1 과 그림 2 는 2 μm X 2 μm 의 범위에서 관찰한 AFM 결과이다. 그림 1 은 에칭하지 않은 기판상에 제작한 시료, 그림 2 는 에칭한 기판상에 제작한 시료의 표면을 보여주고 있다. 열처리 온도에 따른 ZnO 박막의 표면의 변화를 보면, 에칭으로 표면 구조를 형성시킨 기판이나 형성시키지 않은 기판

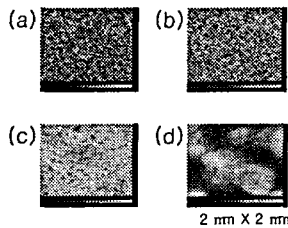


Figure 2. Atomic Force Microscope images of ZnO Film on corrugated SiO₂ substrate.

(a) As grown ZnO (b) 700 °C annealing (c) 800 °C annealing (d)900 °C annealing

모두 열처리 온도가 증가 할수록 표면의 아일랜드 구조의 크기가 증가할뿐만 아니라 크기도 균일해지는 것을 알 수 있다. 하지만 열처리 온도가 900 °C가 되었을 때, 균일한 구조의 아일랜드는 관찰되지 않고 표면이 거칠어지는 결과가 얻어 졌다.

열처리 온도가 상승할수록 아일랜드 구조의 크기가 증가하는 것은 재결정화로 설명할 수 있다. 즉, 다결정 상태의 결정들이 재결정화 되는 과정에서 일정한 규칙성을 갖는 결정립으로 변화하는 과정으로 설명된다.[13] 스퍼터로 제작한 박막 이나, Zn를 증착한 후 열처리 과정을 통해 산화시키는 경우에도, 열처리 온도가 증가 할수록 결정립 크기가 커지는 경향이 보이는 것으로 알려져 있다.[6-7] 또한 이러한 결과에서도 900 °C 정도의 고온에서는 표면의 재증발이 급격히 증가하여 표면의 거칠기가 증가하는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 실험에서도 이러한 종래의 결과와 크게 다르지 않은 결과가 얻어진 것으로 판단된다. 하지만 그림 2의 주기적 표면 구조를 형성시킨 시료의 경우 800 °C까지는 평탄한 기판과 거의 동일한 결과가 관찰 되었지만, 900 °C에서는 열처리 후에도 표면의 거칠기가 증가하지 않은 것으로 관찰되었다. 이러한 결과는 두 기판사이의 차이, 즉 표면 구조의 유무에 의한 결과일 것으로 추정된다.[1-5]

제작한 시료의 결정성의 변화를 관찰하기 위하여 저온에서 발광특성을 조사하였다. 측정 온도는 10K였고, 광원으로는 He-Cd (325 nm) 레이저를 사용하였다. 그림 3은 에칭하지 않은 기판을 이용하여 제작한 시료의 PL 스펙트럼이다. UV 발광 피크는 열처리 전 3.35 eV에서 900 °C에서 열처리한 경우 3.36 eV로 증가하여, 열처리에 따라 결정성이 증가하고 있는 경향을 보였다. 또한 UV 발광 피크의 발광 강도도 열처리 온도에 따라 증가하여 발광 위치의 변화와 동일하게 결정성이 증가하는 경향을 보였다. 하지만 반치폭의 변화를 살펴보면 700 °C에서는 열처리 전 보다 반치폭이 증가하였다가 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 700 °C에서

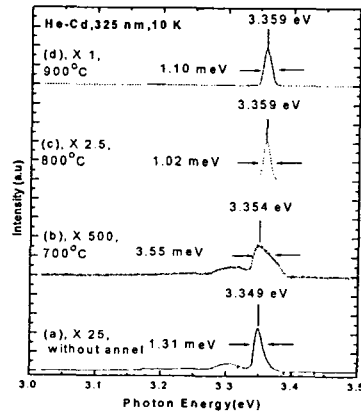


Figure 3. PL spectra of ZnO Film on flat SiO₂ substrate.

(a) As grown ZnO (b) 700 °C annealing (c) 800 °C annealing (d)900 °C annealing

반치폭이 증가하는 원인은 명확하지 않으나 재결정화가 진행됨에 따라 서로 다른 발광 에너지를 가지는 국제적 발광이 증가하여 나타나는 현상으로 생각된다. ZnO는 자유 엑시톤의 결합 에너지가 60 meV로 매우 강해 실온에서도 자유 엑시톤에 의한 발광이 관찰되는 것으로 보고 되어 있다.[6-10] 하지만 본 연구에서는 UV 발광 위치가 자유 엑시톤의 발광 위치인 3.38 eV 보다는 20 meV 정도 낮고 또한 석영관에서 열처리하는 경우에는 일반적으로 Si 등의 불순물에 의한 영향을 배제하기가 어려운 것으로 알려져 있어 불순물 결합 엑시톤에 의한 발광이 주요한 것으로 생각된다.

그림 4는 주기적 구조를 형성시킨 기판상에 성장한 ZnO의 열처리 온도에 따른 발광 특성의 변화를 보여주고 있다. 제일 아래쪽의 peak가 열처리를 하지 않은 시료의 발광스펙트럼이고, 위쪽에 위치할수록 고온에서 열처리한 시료의 결과이다. 열처리 온도가 올라갈수록 발광 강도는 증가하고, 반치폭은 감소하여 결정성이 향상 되는 결과를 나타내고 있다. 하지만 900 °C에서 열처리한 시료의 경우 발광 강도나 반치폭에 있어서는 다른 시료와 같은 경향을 보였으나, 발광 위치가 낮은 온도에서 열처리한 시료보다도 낮은 결과를 보였다.

결정성이 증가하면 비발광성 재결합 확률이 감소하고, 결합이 감소함에 따라 결합 준위에서의 발광이 감소하여 발광강도는 증가한다. 또한 불순물이나 결합에 의한 단성 변형 등의 원인 등에 의한 발광이 감소하면 피크의 반치폭도 감소하게 된다. 이렇게 결정성이 증가하면 발광 특성에서 불순물의

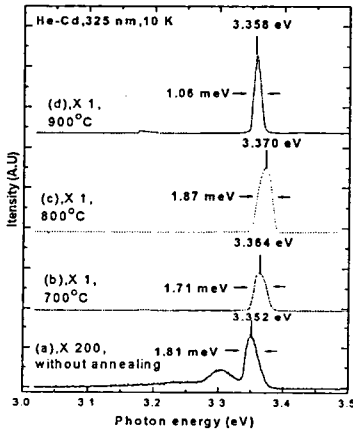


Figure 4. PL spectra of ZnO Film on flat SiO² substrate.
 (a) As grown ZnO (b) 700 °C annealing (c) 800 °C annealing (d) 900 °C annealing

영향이 배제됨을 의미하므로 발광 피크의 위치는 고 에너지측으로 변화하여, 저온에서는 자유 엑시톤에 의한 발광이 관찰되게 된다.[6-10] 이러한 설명에 의하면 900 °C에서 열처리한 시료의 경우 피크의 반치폭과 발광 강도의 변화는 결정성의 향상을 의미하나, 피크 위치가 800 °C 에서 열처리한 시료와 비교할 때 저에너지 측에서 관찰된 결과는 다른 경향과는 상충되는 결과라고 생각할 수 있다.

본 연구에서 주기적 구조를 형성시킨 기판 위에 형성시킨 ZnO 박막을 900 °C 에서 열처리한 경우, 표면의 거칠기가 변화하지 않은 결과와 UV 발광 피크의 위치가 800 °C 보다 감소하는 등의 결과는 기판의 주기적 구조가 재결정화 등의 과정에 영향을 미쳐 결정성의 변화에 영향을 주고 있음을 의미하는 결과라 생각된다.[1-5] 따라서 이러한 영향을 극대화시킬 수 있는 주기적 구조를 설계한다면 화합물 반도체의 경우에도 graphoepitaxy에 의한 단결정 박막의 성장 가능성이 있다고 생각한다.

III. 결 론

Graphoepitaxy에 의한 화합물 반도체 결정 성장의 가능성을 알아보기 위하여, 평탄한 기판과 주기적 구조를 형성시킨 두 종류의 Si 기판을 이용하여, ZnO 박막을 스퍼터법으로 성장하였다. 성장된 시료는 700 ~ 900 °C 에서 열처리하여 결정성의 변화를 관찰하였다. AFM 을 이용하여 표면을 관찰한 결과, 열처리 온도가 800 °C 까지는 주기적 구조의 유무와 관계없이 열처리 온도에 따라 재결정화하여 결정립이 커지는 결과를 얻었다. 하지만 900 °C 에서 열처리한 경

우는 평탄한 기판상에서는 재증발에 의한 표면의 열화가 관찰된 반면, 주기적 구조를 형성시킨 기판에서는 표면의 열화가 관찰되지 않았다. 또한 PL을 이용하여 결정성의 변화를 관찰한 결과 두 종류의 기판상에 형성된 박막 모두 열처리 온도의 상승에 따라 반치폭, 발광강도, 발광위치 등의 관점에서 광학적 특성이 향상되었음을 알 수 있었으나 표면에 주기적 구조를 형성시킨 기판상에 성장한 시료를 900 °C 에서 열처리한 경우, 발광위치의 변화가 다른 경향을 보여 주기적 구조의 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 스퍼터법으로 제작한 ZnO 박막의 경우에도 적절한 표면 구조의 설계와 열처리에 의해 양호한 결정성을 갖는 박막의 Graphoepitaxy 가 가능할 것이라는 결론을 얻었다.

참고 문헌

1. In-seop Jeong, Bull. of the Korean Inst. of Materials, Vol.3, (3) (1990)
2. John L. Janning, Appl. Phys. Lett. Vol. 21, (4), (1972)
3. M.W. Geis, B-Y. Tsaur, and D. C. Flanders: Appl. Phys. Lett. Vol 41, (6), (1982),
4. Keiko Kushida, Hiroshi Takeuchi, Toshino Kobayashi, and Kazumasa Takagi: Appl. Phys. Lett, Vol.48, (12) (1986)
5. M.W. Geis, B-Y. Tsaur, and D. C. Flanders, and Herry I. Smith, Appl. Phys. Lett, Vol.35, (1), (1979)
6. J.Y. Lee, H.S. Kim, J.Y. Lee, J.H. Chang, H.S. Ahn, M. Yang, S.N. Lee, Sae Mulli (the Korean Physical Society), Vol 48, (5), (2004)
7. Y.G. Wang, S.P. Lan, H.H. Lee, S.F. Yu, J. Appl. Phys. Vol 94, (1), (2003)
8. Yasuhiro Igasaki and Hiromi Saito, J. Appl. Phys. Vol 69 (2191) (1991)
9. J. Narayan, K. Dovidenko, A. K. Sharma, and S. Okytabrasky, J. Appl. Phys Vol 84. (2597) (1998)
10. D. M. Bagunoll, Y. F. Chen. M. Y. Chen. Z. Zhu. T. Goto. and T. Yao. J. Cryst. Growth. Vol 184. (605) (1998)
11. S. A. Studenilcin, N. Golego and M. Cocivera, J. Appl. Phys. Vol 84. (2287) (1998)
12. Y. Z. Yoo, K. K. Kim, J. Cho, S. J. Park, -H. J. Jung, and W. K. Choi, J. Korean. phys. Soc, Vol 12. (2). (1999)
13. King-Ning Tu, James W. Mayer, Leonard C. Feldman, Electronic thin film science, Macmillan Publishing Company Chap 1.3, page 6 (1992)