

고온 버퍼층을 이용한 ZnO 박막의 MOCVD 성장

김동찬, 공보현, 조형균*
성균관대학교 신소재공학부

Growth of ZnO thin films by MOCVD using the buffer layers grown at high temperature
Dong Chan Kim, Bo Hyun Kong, and Hyung Koun Cho*

Abstract : ZnO semiconductor has a wide band gap of 3.37 eV and a large exciton binding energy of 60 meV, and displays excellent sensing and optical properties. In particular, ZnO based 1D nanowires and nanorods have received intensive attention because of their potential applications in various fields. We grew ZnO buffer layers prior to the growth of ZnO nanorods for the fabrication of the vertically well-aligned ZnO nanorods without any catalysts. The ZnO nanorods were grown on Si (111) substrates by vertical MOCVD. The ZnO buffer layers were grown with various thicknesses at 400 °C and their effect on the formation of ZnO nanorods at 300 °C was evaluated by FESEM, XRD, and PL. The synthesized ZnO nanorods on the ZnO film show a high quality, a large-scale uniformity, and a vertical alignment along the [0001]ZnO compared to those on the Si substrates showing the randomly inclined ZnO nanorods. For sample using ZnO buffer layer, 1D ZnO nanorods with diameters of 150-200 nm were successively fabricated at very low growth temperature, while for sample without ZnO buffer the ZnO films with rough surface were grown.

Key Words : ZnO nanorods, MOCVD, buffer, low temperature

1. 서론

청색 및 녹색 발광소자로 사용되고 있는 GaN 계열의 질화물 반도체처럼, 넓은 밴드갭(3.4eV)을 가진 ZnO 단결정 박막은 청색 및 자외선(ultra violet; UV) 발광다이오드(light emitting diode; LED), 레이저 다이오드(LD), UV 감지기(detector)소자 등의 응용이 기대되는 육방정 조밀구조(HCP, $a=0.325\text{nm}$, $c=0.521\text{nm}$)를 가진 II-VI 산화물 반도체이다[1]. 최근 여러 가지 공정기술의 개발과 새로운 응용분야의 창출, 나노구조물의 활용 등으로 인해 활발히 연구가 진행 중에 있다. 그러나 아직까지 박막을 이용한 ZnO의 산업화를 위해서는 해결해야 할 과제가 많은데, 그 중 한가지가 단결정 ZnO 박막 제작의 어려움이다. ZnO 박막을 제작하는 방법으로 MOCVD, MBE, PLD, sputtering 등의 방법이 활용되고 있지만, 기판과 격자상수 부정합으로 인해 제작된 박막은 c-축으로 우선 배향된 다결정질의 결정학적 특성을 보여주고 있으며, 그로 인해 면결함인 결정립계들이 매우 큰 밀도를 보여주고 있다. 이러한 결정립계는 전하들의 산란, 누설전류의 원인으로 작용하게 된다. 최근 저온 ZnO 버퍼층을 활용하여 ZnO 박막의 결정학적 특성을 향상시킨 결과들이 보고되고 있지만, GaN를 대체할 만한 수준의 품질은 보여주지 못하고 있다. 따라서 본 연구에서는 우수한 결정질의 ZnO 박막을 얻기 위해 400 °C 에서 ZnO 버퍼층을 성장한 다음 ZnO nanorods 를 합성하였다. 여기서 동종 버퍼층의 두께에 따라 가지는 rods 의 결정성 및 광학적 특성을 연구하였다.[2,3,4]

2. 실험

실험은 그림 1과 같은 순서로 진행하였다. 수직형 MOCVD 를 이용하여 Si (111) 기판위에 성장하였다. 반응 전 기판세척은 BOE, TEC, 아세톤, 메탄올, 증류수 순으로 각각 5분씩 초음파 세척기로 세척하였으며, 수분 제거를 위해 오븐에서 80 °C에서 20분 방치하였다. 반응소스는 다이에틸진크와 산소를 사용하였고, 소스를 운반하는 가스로는 아르곤을 사용하였다. 그리고 반응 소스 유입시 산소와 다이에틸진크의 사전반응이 없도록 샤워헤드에서 유입구를 분리하였다.

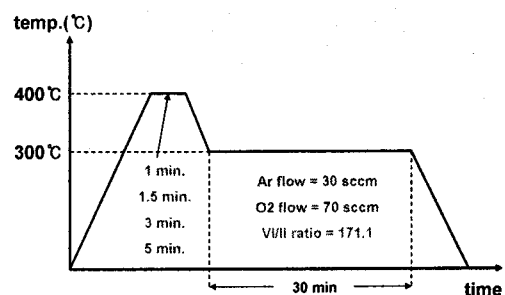


그림 1. MOCVD 공정도.

반응전 챔버 압력은 10^{-3} torr 였고, 반응시 압력은 1 ~ 10 torr 로 하였다. 성장은 2단계로 진행하였으며, 첫 번째로 200 °C에서 1 ~ 5분 동안 성장하였으며, 2번째로 300 °C

에서 30분간 성장하였다. ZnO 나노막대의 표면분석 및 결정성 분석을 위해 X-ray diffraction (Bede DI X-ray diffraction system using Cu K α ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$)) 와 scanning electron microscopy (FEI Sirion 200 FEG SEM) 을 이용하였다.

3. 결과 및 검토

그림 2. 는 버퍼층 성장 없이 300 °C에서 성장한 시료의 SEM 평면 이미지이다. 전체적으로 표면이 울퉁불퉁한 film 형태를 볼 수 있다. 이는 저온에서의 낮은 표면 이동도와 기판과의 격자상수 불일치도에 기인된다. 뒤의 XRD 측정 결과에서는 아주 작은 ZnO (002) 피크를 나타내는데 이로 인해 결정질이 나쁜 것으로 생각된다.

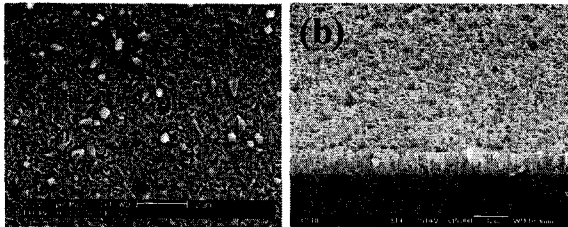


그림 2. 버퍼층 없이 성장한 ZnO 박막의 형상.

그림 3. 은 400 °C에서 성장한 버퍼층 두께에 따른 ZnO 나노막대의 SEM 이미지이다. 사진은 (a), (b), (c), (d) 순으로 버퍼층 성장을 1분, 5분, 10분, 20분, 30분으로 한 시료의 SEM 이미지이다. 전체적으로 길이가 작은 rods 모양을 띄고 있다. 버퍼층의 두께는 각각 24, 37, 65, 110 nm 이다.

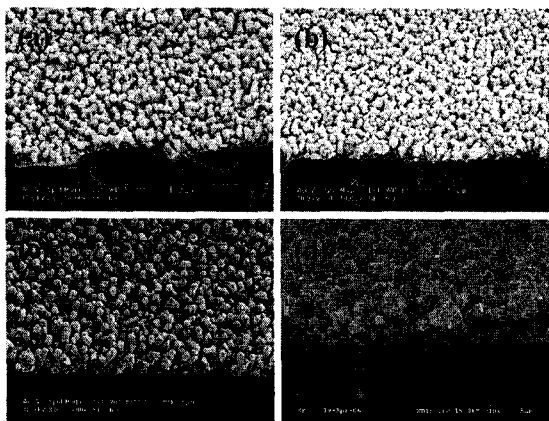


그림 3. 버퍼층 두께에 따른 ZnO 나노막대의 형상

(a) 이미지에서 알 수 있듯이 버퍼층을 사용할 경우 짧은 나노 막대 형상을 보인다. (b) 는 버퍼층을 1.5분 성장한 시료이며 전체적인 rods 모양은 변함이 없으나 그 길이 나 rods 간 간격에서 차이를 보인다. 버퍼층이 두꺼워짐에 따라 격자상수 불일치도가 적어지면서 rod 간의 간격도 적어지고 길이도 길어진 것으로 생각되어진다. (c) 의 경우에는 다시 짧아진 rods 의 길이와 넓어진 간격을 볼

수 있으며 중간 중간에 기판에 기울기를 가지는 rod 들을 볼 수 있다. (d) 의 경우 나노막대 간 간격이 가장 크다.

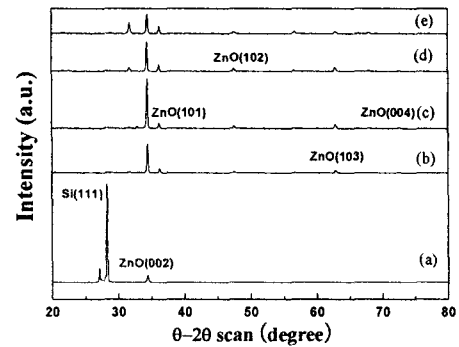


그림 4. 버퍼층 두께에 따른 XRD 결과.

그림 4. 는 버퍼층 없이 성장한 시료와 버퍼층이 있는 시료의 두께에 따른 XRD 결과이다. (c) 의 3분 성장한 시료에서 Si (111) 피크에 대한 ZnO (002) 피크의 상대값이 가장 큰 값을 가진다. 이는 막대간 간격이 가장 좁은 시료였으며, 핵생성 밀도가 가장 큰 것에 기인한다. 버퍼층의 두께에 따라 ZnO (002) 피크값이 증가하다가 감소하는 것은 ZnO 나노막대의 핵생성 밀도가 감소함에 따른 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구는 ZnO 나노막대 성장의 기존 연구결과들 보다 낮은 온도인 300 °C에서 성장하였다. 특히 버퍼층 성장 시료의 경우 ZnO 나노막대 형태를 띄며, 이러한 나노막대는 버퍼층의 두께가 37 nm 일때 가장 강한 ZnO (002) 피크를 가진다. 우수한 결정질을 가지는 ZnO 나노막대를 성장하는데, 일정 두께의 버퍼층 사용은 도움이 되었으며, 디스플레이 산업에서 우수한 특성을 가지는 저온 성장 나노막대의 넓은 응용분야가 기대된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구 R01-2006-000-10027-0 와 성균관대학교 플라즈마 응용 표면 기술 연구 센터의 지원으로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] Y. Cui, Q. Q. Wei, H. K. Park, and C. M. Lieber: Science Vol. 293, p. 1289, 2001.
- [2] J. Wang, M. S. Gudixsen, X. Duan, Y. Cui, and C. M. Lieber: Science Vol. 293, p. 1455, 2001
- [3] X. Duan, Y. Hunag, Y. Cui, J. Wang, and C. M. Lieber: Nature Vol. 409, p. 66, 2001.
- [4] Y. Hunag, X. Duan, Y. Cui, L. J. Lauhon, K. H. Kim, and C. M. Lieber: Science Vol. 294, p. 1313, 2001.