

# RF 마그네트론 스퍼터링 법으로 증착된 에피택셜 ZnO 박막의 구조적, 전기적 특성

김동훈, 조남규, 박 훈, 김호기  
한국과학기술원

## Structural and electrical properties of high temperature deposited epitaxial ZnO thin film by RF magnetron sputtering

Dong Hun Kim, Nam Gyu Cho, Hun Park, Ho Gi Kim  
Korea Advanced Institute of Science and Technology

**Abstract :** We investigated the growth behaviors of ZnO epilayers on sapphire substrates fabricated using RF magnetron sputtering and RTA. The effects of deposition temperature and oxygen partial pressure in plasma on the structural and electrical properties were measured by XRD, AFM, SEM, and Hall effect measurement. It was found that ZnO thin films became denser and smoother with increasing deposition temperature and O<sub>2</sub> content in the sputtering gas. ZnO thin film of oxygen and argon with a ratio of 5 : 5 had an electron concentration of  $8.048 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ , resistivity of 0.0141  $\Omega \cdot \text{cm}$ , and mobility of  $55.07 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ .

**Key Words :** ZnO, sputtering, LED, epitaxy, Hall effect measurement

### 1. 서 론

ZnO 는 큰 에너지 밴드갭 (상온에서  $\sim 3.3 \text{ eV}$ ) 과 높은 엑시톤 결합 에너지 ( $\sim 60 \text{ meV}$ , GaN 은  $25 \text{ meV}$ ) 를 가지고 있어 광학전자 재료로의 응용할 수 있는 유망한 재료이다.<sup>[1-3]</sup> 현재까지 스퍼터링<sup>[4]</sup>, MBE (molecular beam epitaxy)<sup>[5]</sup>, CVD (chemical vapor deposition)<sup>[6]</sup>, PLD (pulsed laser deposition)<sup>[7]</sup> 등의 다양한 증착법으로 증착되어져왔다. 이러한 증착은 비교적 낮은 온도 (600도) 이하에서 증착된 뒤 열처리를 통하여 내부 결함이나 스트레스를 제거하여 에피택셜 막을 증착하려 하였다. 그러나 이러한 저온 증착, 고온 열처리 방법은 내부의 결함이나 스트레스를 제거 하는데 한계가 있으므로 고온 증착이 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 고품질의 에피택셜 ZnO 박막을 얻기 위해 800도의 고온에서 ZnO 박막을 스퍼터링 법으로 증착하여 구조적 전기적 특성을 조사하였다.

### 2. 실험

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 사파이어 기판에 증착 온도를 상온에서 800°C 까지 달리하여 ZnO 박막을 증착하였다. 고온을 유지하기 위해 할로겐램프로 가열을 하였고 온도 조절은 써머커플로 하였다. 타겟은 실험실에서 자체적으로 제작하였는데, 99.9%의 ZnO 분말을 프레스로 소성한 뒤 1400°C에서 5시간 동안 박스퍼니스 내에서 소결하였다. 스퍼터링은 80 와트의 의 파워에서 하였다. 터보 펌프로 base 압력을 낮은  $10^{-6}$  torr까지 낮추었고 공정 압력은 10mtorr 을 유지하였다. 또한 아르곤 가스 와 산소 가스의 유량은 MFC(mass flow controller)로 컨트롤하였으

며, 아르곤 가스 : 산소 가스의 유량 비율 0: 10에서 10: 0 으로 변화시켰다. 또한 위의 방법으로 제작된 ZnO 박막을 3분 동안 질소분위기에서 850도로 후열처리를 실시하였다.

이렇게 제작된 ZnO 박막의 결정성을 측정하기 위하여 Cu K $\alpha$  선을 사용하는 X선 회절장비를 이용하였으며,  $\theta$ -rocking 로 측정된 FWHM (Full width at half maximum) 값으로 결정성의 정도를 측정하였다. 또한 Sherrer 공식으로 입자 크기를 계산하였고, AFM 으로 박막의 두께와 표면 거칠기를 조사하였다. carrier 농도와 비저항, 이동도 측정을 위해 Hall 측정 장비를 사용하였다.

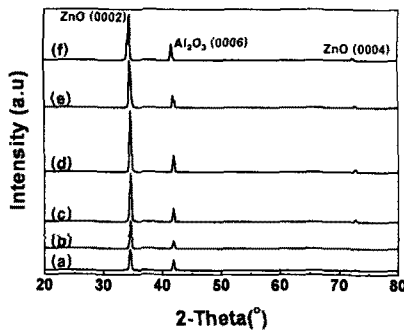
### 3. 결과 및 고찰

Fig.1은 온도를 800도로 고정시킨 상태에서 플라즈마 내 구성 가스변화에 따라 증착된 ZnO 박막의 XRD peak을 비교한 것이다. 모든 박막은 두 개의 peak, 기판에 수직 방향인 (0002), (0004) 만 보인다. 34.5° 부근의 (0002) peak 을 보면 산소 분압이 증가함에 따라 강도가 커졌다가 감소함을 볼 수 있다.

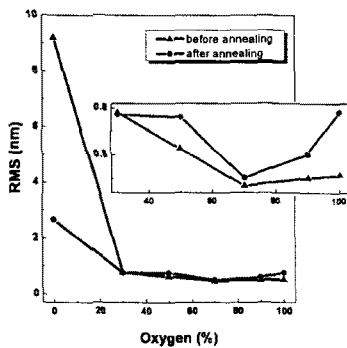
처음의 XRD peak 강도의 증가는 플라즈마의 산소가 ZnO 박막의 산소 공공을 채워서 결정성이 증가했기 때문이라고 생각된다. 또한 떨어져 나온 입자의 수가 적어서 기판에 증착되는 입자의 수도 줄게 되고 따라서 증착 속도가 감소하게 된다. 따라서 낮은 증착속도 때문에 기판에 도달한 입자는 충분히 확산할 시간을 갖게 되고 일방향으로 정렬될 수 있는 시간을 갖게 된다. 그러나 산소의 양이 늘어난다고 해서 결정성이 계속 증가하지 않고 산소 분압이 전체의 70% 가 넘어가면 결정성은 감소한다. 이는 플라즈마에서 방전을 일으키는 아르곤의 비가 줄기 때문에 플라즈마 효율이 떨어지고 따

라서 타겟 물질을 효과적으로 떼어내지 못해서 결정성이 떨어지기 때문으로 생각된다.

플라즈마 내의 산소가 박막의 표면 거칠기에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Fig.2와 같이 산소 분압에 따라 AFM 으로 RMS 값을 조사하였다. 산소가 전혀 없을 때 보다 산소가 첨가되면 RMS 값이 1/20 정도로 낮아졌다. 산소가 없는 경우는 상온에서 증착한 박막처럼 돌출부를 관찰할 수 있다. Ar : O<sub>2</sub> 분압에 따라 앞서 보였던 XRD peak 과 마찬가지로 산소가 전체 압력의 70%를 차지할 때까지 점차적으로 표면이 평탄해졌다. 또한 산소 압력이 이 임계점을 넘어서면 오히려 표면이 거칠어짐을 알 수 있는데 이것은 앞의 XRD에서 설명한 것과 같은 이유이다. 또한 산소가 없이 증착된 박막은 열처리 후 RMS 값이 현저하게 줄어듦을 알 수 있고, 산소가 포함된 박막은 오히려 열처리 후 RMS 값이 커졌다. 열처리가 박막의 결정 성장을 일으켜서 결정이 커졌기 때문에 거칠기에도 영향을 미쳤기 때문이다.



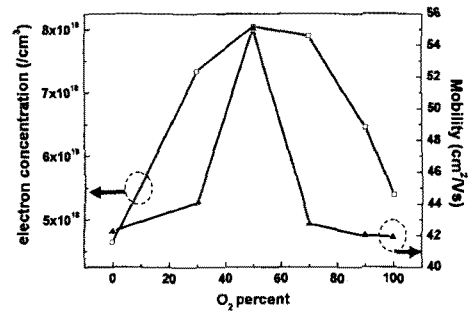
< Fig.1. 800도에서 증착된 후 850도, N<sub>2</sub> 분위기에서 열처리된 ZnO 박막의 다양한 아르곤:산소가스 혼합비에 따른 XRD (a) 10:0, (b) 7:3, (c) 5:5, (d) 3:7, (e) 1:9, (f) 0:10 >



< Fig.2. 800도에서 다양한 산소:아르곤 가스 혼합비에서 증착된 ZnO 박막의 RMS 값의 변화 >

플라즈마 내의 산소 분압에 따른 박막의 전자 농도와 이동도를 Fig.3 에 나타내었다. 전자 농도와 이동도 모두 앞의 구조적 특성에서 보였던 것과 같이 두 단계에 걸쳐 변화가 일어남을 알 수 있다. 따라서 구조적 특성과 전기적 특성이 밀접한 관계를 보임을 알 수 있다. 첫 번째 단계로 산소 분압이 50% 가 될 때 까지 전자 농도와 이동도

가 점차적으로 증가함을 볼 수 있다. 전자 농도 측면에서 보면 산소가 부족할 때 자란 박막은 박막이 증착되면서 많은 결함을 가지게 되고 이 결함이 annealing 되면서 내부의 전자를 밖으로 내놓았기 때문으로 생각된다. 이동도 측면에서 보면 산소가 많아짐에 따라 산소 공공을 채워주어 결정성이 증가되고 또한 전체 증착 속도를 낮춰 충분한 확산 시간을 주어 일방향으로 자랄 시간을 주기 때문으로 생각된다. 즉 결정의 입자 크기가 커지게 되고 결정립경계의 수가 줄기 때문에 전자가 수월하게 이동하게 되는 것이다. 전자 농도와 이동도 모두 최고점을 지나게 되면 다시 감소하는 두 번째 단계로 들어가는데 이것은 플라즈마를 일으키는 gas 의 효율 때문으로 생각된다.



< Fig. 3. 800도 증착 후, 850도 N<sub>2</sub> 분위기에서 3분 동안 열처리한 박막의 전자 농도 및 이동도 (다양한 아르곤: 산소가스 혼합비에 따라) >

#### 4. 결론

스퍼터링 중 산소 분압이 박막의 구조적, 전기적 특성에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다. ZnO는 자체적으로 산소 공공이 생기고 n-type 의 특성을 보이므로 증착 중 분위기 속의 산소는 산소 공공을 채워주는 역할을 한다. XRD 와 AFM 분석결과 산소가 들어감에 따라 구조적으로 특성이 좋아졌으나 어느 정도 이상 첨가 후에는 오히려 반감되는 특성을 보였다. 전기적 특성 역시도 이러한 임계점을 보였고, 실험을 통해 정한 가장 좋은 조건인 Ar : O<sub>2</sub> = 5 : 5, 800℃에서 증착한 박막은 전자 농도가 8.048×10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup>, 저항이 0.0141 Ω·Cm, 이동도가 55.07 cm<sup>2</sup>/V·s 을 보였고 이는 도핑없이도 n-type LED 로 사용될 수 있음을 보여준다.

#### 참고 문헌

- [1] D.C. Look, Mater, Sci. Eng., B80, p. 381 (2001)
- [2] S.J. Pearton et al., Progress in Materials Science 50, p. 293 (2005)
- [3] D.C. Look et al., Phys. Stat. sol. 10, p. 2203 (2004)
- [4] K. K. Kim, et al., J. Appl. Phys. 87, p. 3573 (2000)
- [5] Y. Chen, et al., J. Appl. Phys. 84, p. 3912 (1998)
- [6] Y. Liu, et al., J. Electron. Mater. 29, p.69 (2000)
- [7] V. Craciun, et al., Appl. Phys. Lett. 65, p. 2963 (1994)