

## 기판과 열처리 조건에 따른 ZnO 성장 연구

이경주, 이동우, 노지형, 문병무  
고려대학교

### Thin Film Growth of ZnO dependant upon conditions of Temp. & Sub-strate

Kyung-Ju Lee, Dong-Woo Lee, Ji-Hyoung Roh, Byung-Moo Moon  
Korea Univ

**Abstract** : Thin film of ZnO was deposited on various substrate by Nd:YAG Pulsed Laser Deposition(PLD) with a wavelength of 355nm. Further more, Thin filme of ZnO conducted by various temperature conditions. The surface morphology of the ZnO thin film was investigated by X-Ray Diffraction (XRD) and Atomic Force Microscopy (AFM). Effects of various substrates and Temperature conditions were analyzed . The best properties were obtained on 600°C with post-deposition annealing at 600°C in flowing O<sub>2</sub> atmosphere for several hours.

**Key Words** : ZnO, Pulsed Laser Deposition(PLD), Various types of substrate, post-deposition annealing

#### 1. 서 론

ZnO(Zinc Oxide) 박막은 가시광선 영역에서 광투과도가 높아서 투명 전도막이나 태양 전지의 전극과 같은 분야에 응용되고 있다. 또한, 압전 특성도 우수하기 때문에 표면탄성파(SAW) 소자나 체적 공진기 필터 (FBAR) 에 사용하려는 연구도 활발히 진행되고 있다. 또, ZnO 박막은 정보화 시대의 핵심부품으로 그 중요성을 더해가는 센서들 중 습도센서에도 응용되어지고 있으며, 상온에서 광 밴드갭 에너지가 3.37 eV를 가지며[1], 엑시톤 결합에너지 (exition binding energy) 가 60 meV 로서 ZnSe 와 GaN 와 비교했을 때 상대적으로 큰 값을 가지므로 발광소자로서의 응용 가능성도 점차 중요성을 더해 가고 있다.

ZnO 박막의 우수한 물성적 성질이 응용되기 위해서는 다양한 기판에 박막을 성장하였을 경우, 그 구조적 특성 및 표면 상태의 분석이 전제되어야 한다. ZnO 박막의 제작에는 펄스 레이저 증착법을 사용하였는데, PLD 증착법은 증착가능 온도 범위가 넓고 산소분압 조절이 용이하며, 강한 에너지를 사용하기 때문에 고품질의 박막을 얻는 것이 가능하다. 본 논문에서는 PLD 증착법을 사용하여 여러 종류의 기판(Si<sub>100</sub>, Si<sub>111</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Coaming)과 온도 조건의 변화에 따른 ZnO 박막 성장을 연구하였다.

#### 2. 실험

표 1.은 PLD 증착법으로 ZnO 박막을 제조하는 공정 조건을 나타낸 것이다. 본 실험에서 사용된 챔버의 초기 진공도는 1.5\*10<sup>-6</sup>에서 진행하였고, 기판온도조절은 SiC 저항가열히터를 사용하였다. Nd:YAG 레이저는 355nm성분을 사용하여 15분~40분 동안 타겟에 조사하였다. 박막 증착을 위한 타겟은 1-inch(99.99%)의 시료를 사용하였고, 사이즈 1cm\*1cm 의 Si<sub>100</sub>, Si<sub>111</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Coamingr 기판위에 타겟과의 거리를 5cm로 하여 박막을 제조하였다.

표 1. Deposit condition of PLD

Base Pressure	1.7 X 10 <sup>-5</sup> Torr	
Laser	Voltage	1.37 Kv
	Frequency	11 Hz
	Delay time	230 us
Working Pressure	1.5 X 10 <sup>-1</sup> Torr	
Energy / Shoot	150mJ	

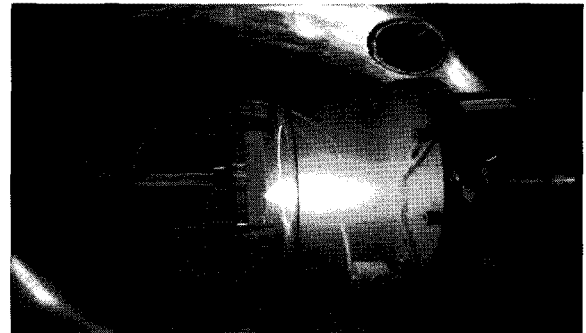


그림 1. Plume Condition of PLD

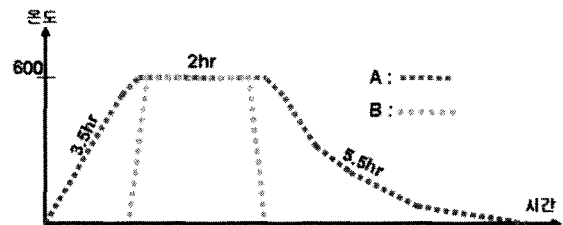


그림 2. 시간에 따른 out-situ annealing 온도 변화

박막 성장의 온도 조건은 200/400/600°C로 변화하며 증착하였고, 챔버내에서 10분동안 in-situ annealing을 한 후에, out-situ annealing으로 전기로에서 600°C 의 온도에서 2시간동안 열처리를 하였다. out-situ 열처리 방식은 그림 1.과 같이 두 가지 방법으로 진행을 하였다. A는 11시간동안 서서히 열처리를 진행하였고, B는 2시간동안 급격하게 열변화를 준 것이다. 위와 같은 증착 조건에서 만들어진 시료들을 사용하여 각각 XRD와 AFM으로 분석, 비교하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 기판의 온도변화에 따른 구조적 특성

그림 3.에서 보는 바와 같이 34.5° 근처에서 생성되는 (002) ZnO 이 검출된 것으로 보아서, 200°C 이상의 온도에서 생성된 박막이 후열처리를 거치면서 조밀해진다는 결과를 얻을 수 있었다.

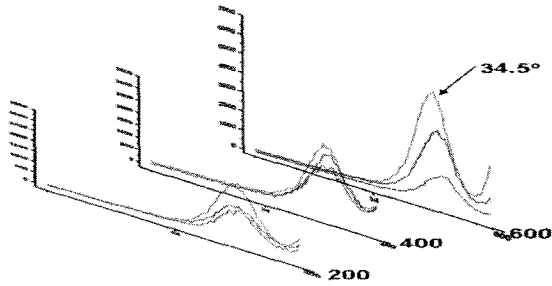


그림 3. 온도별 증착온도에 따른 XRD 스펙트럼

그림 4.에서 살펴볼 수 있듯이 비록 ZnO 박막이 Rods의 형태를 가지지는 못하였으나, 구멍(porous)이 많은 형태의 결정을 형성하며 성장한 것을 볼 수 있다. 이런 다공질 형태의 박막은 ZnO의 부피 대 면적(Surface Area-to-Volume)에 좋은 특성을 가지기 때문에, 태양전지등의 투명전극으로 사용시에 그 효과가 기대된다고 할 수 있다.[2]

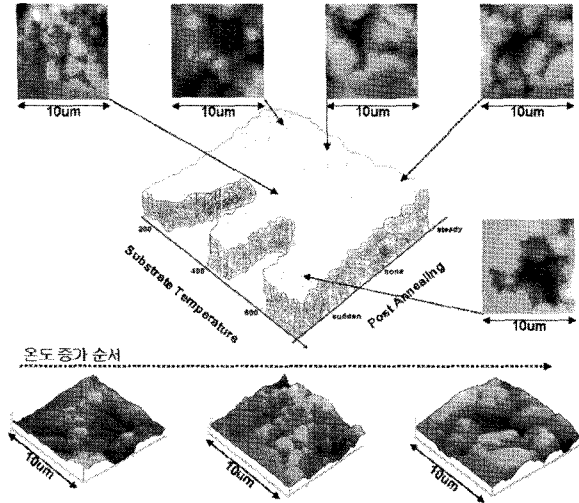


그림 4. 조건별 ZnO 박막의 AFM 측정

온도 변화에 따른 ZnO 박막성장예의 영향은 다음과 같이 요약할 수 있다. 기판온도의 증가는 표면에서 아연과 산소가 결합하기에 필요한 열에너지를 공급하므로 고온에서 박막의 조성이 더 좋다. 그러나, 녹는점이 693K인 아연을 600°C(873K)에서 박막을 형성하면, 아연의 양이 증가하더라도 400°C보다 박막의 Intensity 개선 효과가 없음을 알 수 있었다[3].

그러나, 여러 시간동안의 후열처리(out-situ annealing)를 통하여 박막이 가진 다공성의 Uniformity가 많이 개선되어, 박막의 성질 변경이 가능함을 알 수 있다.

#### 3.2 기판의 종류에 따른 구조적 특성

그림 5.에서 보는 바와 같이 34.5° 근처에서 큰 수치의 (002)

ZnO 피크를 관찰할 수 있으나, 아래 AFM에서 보는 바와 같이 다공질 형태로 박막이 생성되지 못하였다. 즉, ZnO의 부피 대 면적(Surface Area-to-Volume)에 좋은 특성을 가진 박막을 만들기 위해서는 기판의 온도는 물론 기판의 결정방향까지도 정확하게 고려해야 함을 알 수 있다.

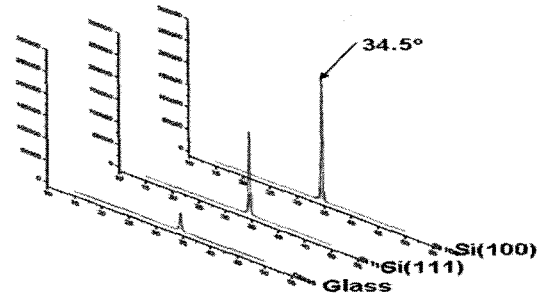


그림 5. 기판의 종류별 XRD 특성

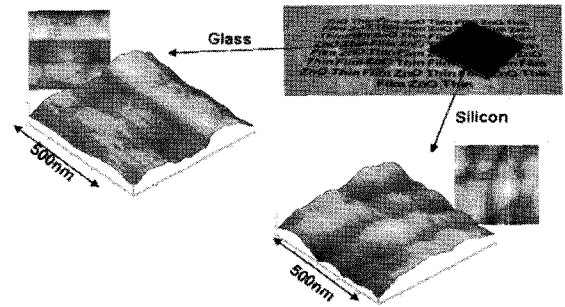


그림 6. Silicon 및 Glass 위에 증착된 박막의 AFM

### 4. 결론

PLD 방법으로 다양한 기판과 열처리 조건으로 ZnO 박막 성장을 연구한 결과, 증착시의 온도 및 후열처리 온도/시간에 따라 박막의 구조가 변형이 됨을 알 수 있었다. 즉, ZnO 박막 성장시 400°C에서 증착하고, 600°C에서 여러 시간의 후열처리 과정을 거치면 부피 대 면적(Surface Area-to-Volume)에 좋은 특성을 가지는 다공질 박막을 얻을 수 있음을 알았다.

### 감사의 글

본 연구는 2007년도 고려대학교 공과대학 특별연구비의 지원으로 연구되었음

### 참고 문헌

- [1] Vinay Gupta, "Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures", Elsevier, 1st Ed, p. 85-87, 2006.
- [2] Michael White, "Production & Analysis of Conjugate Polymer/Zno Solar Cell", NNIN REU Research, 2005.
- [3] C.Kittel, "Introduction to solid state physics", John Wiley and Son, 7th Ed, p. 58, 1996.