

Rapid Thermal Annealing 후열처리 조건에 따른 ZnO 박막의 특성

김지홍, 조대형, 구상모,* 문병무
고려대학교 전자전기공학과, *광운대학교 전자재료공학과

Characteristics of ZnO thin films depending on Rapid Thermal Annealing

Ji-Hong Kim, Dae-Hyung Cho, Sang-Mo Koo,* Byung-Moo Moon

Department of Electrical Engineering, Korea University

*Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University

Abstract - In this paper, ZnO thin films were deposited by pulsed laser deposition (PLD) on Al₂O₃ (alumina) at room temperature in various O₂ ambient. Rapid thermal annealing (RTA) has been performed at temperatures from 400°C to 700°C. The effects of temperature and ambient on the structural property of ZnO films were examined by x-ray diffractometer (XRD) and atomic force microscopy (AFM), respectively. The results show that the (002)-oriented ZnO thin films on non-single crystal alumina were obtained in over 30mTorr ambient at all RTA temperatures including room temperature. The full-width half maximum (FWHM) of (002) peak decreases as the RTA temperature increases, which indicates that ZnO thin films with RTA have improved crystalline quality.

1. 서 론

ZnO는 II-VI족 n형 반도체로서 압전 트랜스듀서, SAW 소자, 투명전극, 광소자 등의 다양한 응용이 가능하여 활발한 연구가 진행되고 있는 물질이다. ZnO 박막을 형성하는 방법에는 MBE (Molecular-Beam Epitaxy), RF-Magnetron Sputtering, CVD (Chemical Vapor Deposition), PLD (Pulsed Laser Deposition) 등의 방법이 있는데 그 중 PLD는 상대적으로 높은 산소 분압에서 증착이 가능할 뿐 아니라 레이저에 의해 형성된 plume의 높은 kinetic 에너지로 인해 낮은 온도에서도 고품질의 박막이 증착되므로 널리 이용되고 있다. 최근에 다양한 분야에서 ZnO 박막이 응용됨에 따라 열에 민감한 기판 위에서의 증착이 늘어나고 있는데 이는 증착 온도 및 시간, 후열처리 조건에 제약을 주게 된다. 본 연구에서는 PLD 공정 조건을 제어하여 상온의 다양한 산소분압 하에서 ZnO 박막을 alumina 기판 위에 증착하고 특성을 분석하였다. 그 후 RTA (Rapid Thermal Annealing) 후열처리를 시행하여 구조적 특성 변화를 확인하였다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

본 논문에서는 ZnO 박막을 증착하기 위하여 PLD를 이용하였다. 챔버의 초기 진공도는 2.5×10⁻⁵Torr 이하를 유지하였으며, 산소 분압에 따른 박막의 특성을 분석하기 위해 1mTorr, 10mTorr, 30mTorr, 50mTorr, 100mTorr, 200mTorr의 여섯가지 분위기 하에서 증착을 진행하여 최적의 분위기 조건을 결정하였다. 증착을 위한 타겟으로 순도 99.999%의 2inch ZnO 타겟을 사용하였으며 355nm 파장의 Nd:YAG 레이저를 타겟에 조사시켜 plume를 발생시켰다. 측정된 laser의 에너지는 115mJ/pulse였으며 frequency는 11Hz로 고정하였다. ZnO 박막은 Sapphire 단결정 기판 위에서 c-축으로 우선 배향되어 에피택셜 성장이 되는 것으로 보고되고 있는데 [1] 본 실험에서는 단결정이 아닌 1cm × 1cm의 alumina (Al₂O₃) 기판을 사용하여 c-축 배향성 여부를 확인하였다. 기판과 타겟과의 거리는 5.5cm였으며,

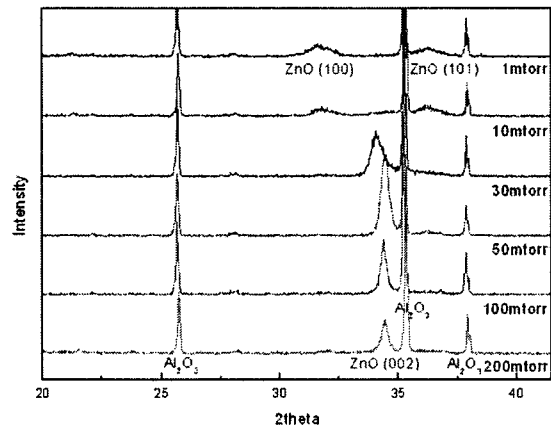
〈표 1〉 ZnO 박막의 증착 조건

Base pressure	2.5×10 ⁻⁵ Torr 이하
Atmosphere (Oxygen)	1mTorr, 10mTorr, 30mTorr, 50mTorr, 100mTorr, 200mTorr
Deposition Temperature	Room Temperature
Deposition Time	30mins
Laser frequency	11Hz
Wavelength	355nm
Laser Energy	115mJ/pulse
Target	2inch ZnO target (99.999%)
Substrate	alumina (Al ₂ O ₃)
Rapid Thermal Annealing	1min at 400°C, 550°C, 700°C

유기물을 제거하기 위해 Al₂O₃ 기판은 아세톤과 메탄올을 이용해 10분간 초음파 세척을 한 후 질소가스로 건조시켰다. 상온에서 증착이 완료된 ZnO 박막은 400°C, 550°C, 700°C의 Ar 분위기에서 1분간 RTA 후열처리를 거쳤으며 X-Ray Diffractometer (XRD)를 이용하여 구조를 분석하였다. 표면의 형태는 AFM (Atomic Force Microscopy)을 이용하여 관찰하였다. 표 1에 자세한 공정 조건을 정리하였다.

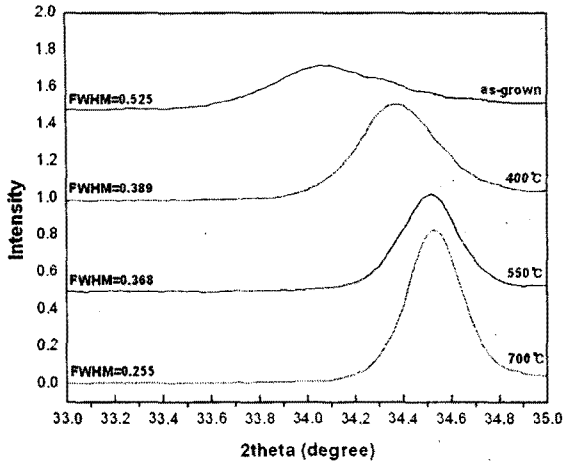
2.2 결과 및 고찰

상온에서 산소 분압 별로 증착한 ZnO 박막의 XRD 분석 결과가 그림 1에 나타나 있다. 1mTorr 및 10mTorr에서 증착된 박막의 경우 ZnO (100)과 ZnO (101) 피크를 나타내고 있는데 이는 분압이 낮음에 따라 발생하는 산소 결핍과 관련이 있다 [2]. 30mTorr부터 (100), (101) 피크는 보이지 않게 되고 ZnO (002) 피크가 나타나는데 이것은 산소 원자의 증가로 인해 산소 결핍이 사라져 박막의 산소 공공 감소로 이어진 결과이다. 30mTorr 이후부터 나타나는 (002) 피크는 ZnO 박막이 단결정이 아닌 alumina 기판 위에서도 c-축 우선 배향 성장이 가능함을 보여준다. RTA 후열처리를 거친

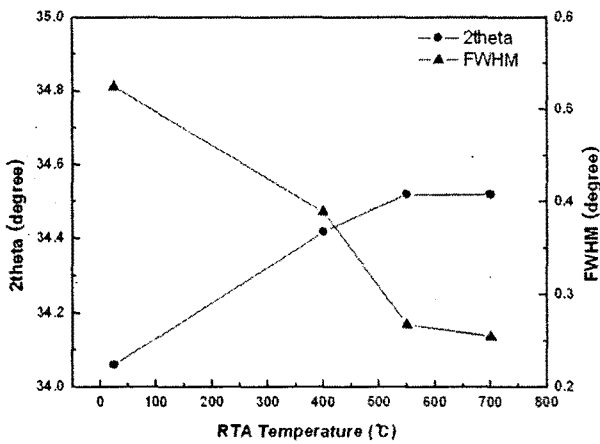


〈그림 1〉 상온에서 증착한 ZnO 박막의 XRD 분석 결과

ZnO 박막은 열처리 온도가 높아질수록 결정성이 향상되는 결과를 보였다. 그림 2는 30mTorr에서 증착한 후 각 조건에서 열처리를 거친 박막의 XRD 분석 결과이다. 열처리 온도가 높아질수록 박막의 결정 형성에 필요한 열에너지가 충분히 공급되어 아연과 산소가 조성비를 유지하며 결합할 수 있게 된다 [3]. 결정성의 향상은 (002) 피크의 FWHM (Full-Width Half Maximum) 값의 감소를 보면 알 수 있다. 그림 3은 (002) 피크의 후열처리 온도에 따른 FWHM 값을 나타내는데 후열처리 온도가 높아짐에 따라 FWHM 수치가 작아짐을 확인할 수 있다. (002) 피크의 2theta 변화 역시 그림 2와 그림 3에서 관찰할 수 있는데 이는 박막의 스트레스와 관련이 있다. ZnO 파우더의 경우 34.42°에서 (002) 피크가 나타나는데 상온에서 증착한 ZnO 박막의 경우 파우더의 2theta값보다 낮은 수치를 보여준다. 이것은 상온에서 증착된 박막이 compressive 스트레스 하에 있다는 것을 나타낸다. 반면에 후열처리 온도가 높아질수록 2theta 값이 높아지는데 이는 ZnO 박막의 스트레스가 compressive에서 tensile로 변화한다는 것을 의미한다 [4]. 이러한 현상에 대해 Chu는 ZnO 박막의 원자가 compressive 스트레스를 줄이는 방향으로 재배열이 가능한 열에너지를 후열처리 과정을 거치며 얻기 때문이라고 보고하였다 [5]. 그림 4는 산소 분압 별로 700°C에서 RTA 후열처리를 거친 ZnO 박막의 XRD 결과이다. 상온에서 증착한 ZnO 박막과 마찬가지로 1mTorr, 10mTorr에서 (100), (101) 피크가 검출된다. 그러나 상온

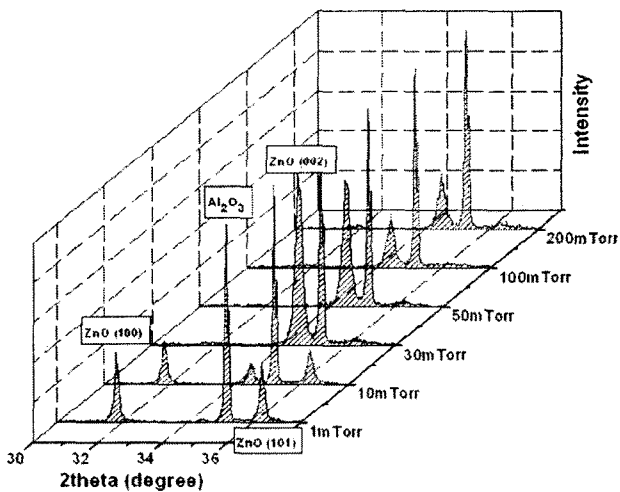


〈그림 2〉 ZnO 박막의 RTA 온도에 따른 XRD 분석 결과 (30mTorr)



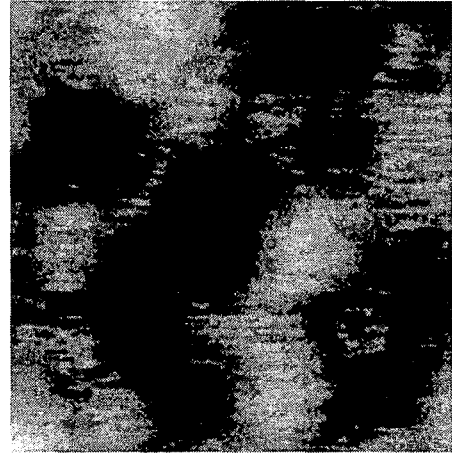
〈그림 3〉 ZnO 박막의 열처리 온도에 따른 2theta, FWHM 변화

에서 제조된 박막과는 달리 피크의 intensity값이 커진 것을 알 수 있는데 이는 RTA 후열처리를 거친 결과라 할 수 있다. 30mTorr부터 (002) 피크만이 강하게 나타나는데 이를 통해 RTA 후열처리를 마친 ZnO 박막이 우수



〈그림 4〉 RTA를 거친 ZnO 박막의 산소 분압에 따른 XRD 분석 결과 (700°C)

한 c-축 배향성을 가지고 있다는 것을 알 수 있다. 한편 산소 분압이 100m Torr 이상 높아지면 (002) 피크의 intensity가 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 열처리를 거치지 않은 박막의 분석 결과에서도 볼 수 있는 것인데 산소 분압이 높아짐에 따라 기판에서의 plume 밀도 저하에 의한 것으로 사료된다. 그림 5는 산소 분압 200mTorr, RTA 후열처리 온도 700°C 조건에서 성장된 ZnO 박막의 AFM 사진을 나타낸다.



〈그림 5〉 산소 분압 200mTorr, RTA 후열처리 온도 700°C 조건에서 성장시킨 ZnO 박막의 AFM 사진 (0.5µm × 0.5µm)

3. 결 론

PLD를 이용하여 단결정이 아닌 alumina (Al₂O₃) 기판 위에 ZnO 박막을 증착하였다. 증착 시 온도는 상온을 유지하였으며 증착이 끝난 후 1분간 RTA 후열처리를 통해 ZnO 박막의 결정성을 향상시켰다. alumina 기판 위에서도 우수한 c-축 배향성을 갖는 ZnO 박막을 성장시킬 수 있었으며 XRD 및 AFM 분석을 통해 위와 같은 결과를 확인하였다. ZnO 박막은 응용 분야가 계속해서 넓어지고 있는데, RTA 후열처리를 이용하면 온도에 민감한 기판 사용 시에도 기판의 손실을 최소화하며 양질의 ZnO 박막을 얻을 수 있을 것이라 기대된다.

※ 감사의 글

이 논문은 2007년 고려대학교 특별연구비에 의하여 수행되었음

[참 고 문 헌]

- [1] A.Meany et al, "Comparison of structural, optical and electrical properties of undoped ZnO thin films grown on r- and c-Al₂O₃ substrates using pulsed laser deposition", Superlattices and Microstructures, 38, 25 6-264, 2005
- [2] K.Ogata et al, "ZnO growth using homoepitaxial technique on sapphire and Si substrates by metalorganic vapor phase epitaxy", Journal of crystal growth, 237-239, 553-557, 2002
- [3] Jae-Hong Kim et al, "Effects of Post-Annealing Treatment of ZnO Thin Films by pulsed Laser Deposition", Trans. KIEE, 54C NO.3, 20 05
- [4] B.L. Zhu et al, "The effects of substrate temperature on the structure and properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition", Vacuum, In press, 2007
- [5] Chu SY et al, "Influence of postdeposition annealing on the properties of ZnO films prepared by RF magnetron sputtering", Journal of the European Ceramic Society, 23(10), 1593-1598, 2003