

## PLD법에 의해 제조된 ZnO 박막의 두께 변화에 따른 특성 연구

윤옥희 · 명재민 · 이동희 · 배상혁\* · 윤일구\* · 이상렬\*

연세대학교 금속공학과

\*연세대학교 전기공학과

### Thickness dependence of ZnO thin films grown on sapphire by PLD

Wook-Hi Yoon, Jae-Min Myoung, Dong-Hi Lee, Sang-Hyuk Bae\*, Ilgu Yun\* and Sang-Yeol Lee\*

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul, 120-749

\*Department of Electrical Engineering, Yonsei University, Seoul, 120-749

(2001년 1월 26일 받음, 2001년 3월 13일 최종수정본 받음)

**초 록** 펄스레이저 증착법(PLD)으로 (0001)면 사파이어 기판 위에 성장시킨 ZnO 박막의 두께 변화가 표면형상, 결정성 및 전기/광학적 특성에 미치는 효과에 대하여 조사하였다. SEM 및 XRD 분석을 통해 약 4000Å의 두께에서 3차원 island들이 생성되며, 박막의 두께가 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가하고, 결정성이 향상되었음을 알 수 있었다. 상온에서의 PL 측정을 통해 두께가 증가함에 따라 ultraviolet(UV) 및 deep level emission peak의 강도가 급격히 증가함을 알 수 있었다. Hall 측정 결과, 모든 박막들이 n형 전도도를 보였고, 운반자농도가  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  이상이었으며, 두께가 증가할수록 운반자농도가 감소하여 약 4000Å에서 포화되는 경향을 보였다. 따라서, 사파이어 기판 위에 증착시킨 ZnO 박막은 약 4000Å의 두께에서 bulk ZnO의 특성을 나타내었다.

**Abstract** In order to investigate the effect of thickness on the properties of ZnO thin films, a series of films having different thickness were deposited on (0001) sapphire by using pulsed laser deposition(PLD). SEM and XRD analyses showed that, as the film thickness increases, the grain size increased and the crystallinity improved. Room-temperature PL spectra also exhibited that the intensities of both ultraviolet and deep level emission peaks increased as the film thickness increased. Hall measurements at room-temperature revealed that, as the film thickness changes from 400 to 4000Å, the carrier concentration of the film showed sharp decrease, which that of thicker film gradually saturated. Therefore, it is concluded that the strain due to the lattice mismatch between substrate and film is fully relaxed around the thickness of 4000Å.

**Key words:** ZnO, thin films, PLD, strain, PL

### 1. 서 론

ZnO는 밴드갭이 상온에서 약 3.3eV인 직접천이형 반도체로서, wurtzite 결정구조를 가지고 있어 현재 발광다이오드(LED)와 레이저 다이오드(LD) 등과 같은 광소자 분야에 많이 응용되고 있는 GaN와 유사한 특성을 갖고 있다.<sup>1,2)</sup> ZnO 박막은 광학적 투명도가 우수하여 이미 80년대부터 투명전극으로 사용되어 왔고, 가스센서, 표면탄성파(surface acoustic wave, SAW) 소자, 음향광학소자(acousto-optic device), solar cell window 등의 광범위한 분야에서 활용되어 왔으며<sup>3~6)</sup>, 최근에는 III-V족, II-VI족 반도체들의 발광특성에 대한 연구가 활발히 진행되면서 ZnO의 광소자로서의 응용에 대한 연구가 활발히 시도되고 있다.<sup>7~14)</sup> 그러나, ZnO 증착 직후, 박막 내 산소 공공 등과 같은 높은 농도의 n형 결함으로 인해 p형 ZnO 박막 제조에 많은 어려움이 있다. 이러한 문제점에도 불구하고 GaN에 비해서 상대적으로 큰 exciton binding energy로 인해 exciton 재결합에 의한 자외선 레이저 방출이 상온에서 유리하고,

상대적으로 낮은 온도에서 증착이 가능하다. 나아가, CdO와 MgO를 합금하여 밴드갭을 2.4~4.0eV 범위에서 조절할 수 있으며<sup>15~17)</sup>, 산화물 반도체로 소자 제작 시 수명이 길다는 장점 때문에 현재 많은 연구가 진행중이다.

ZnO 박막 제조는 일반적으로 MBE<sup>7,8)</sup>, RF 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering)<sup>9,10)</sup>, 펄스레이저 증착법(pulse laser deposition, PLD)<sup>11,12)</sup> 등의 방법이 많이 사용되고 있으며, 최근에는 MOCVD를 이용한 방법도 사용되고 있다. 특히, PLD는 타겟과 타겟에서 발생하는 고온의 기상 플라즈마가 동일한 조성을 갖기 때문에 복잡한 다성분계 박막 증착시 조성 조절이 용이하며, 플라즈마 입자들의 높은 활동도로 인해 다른 증착 시스템에 비해 상대적으로 낮은 온도에서 증착이 가능하다. 나아가, 성장조건에 관계없이 산소분압 조절이 용이하다는 장점 때문에 산화물 반도체인 ZnO 박막의 제조에 가장 적합한 방법이라고 할 수 있다. 광소자로서의 응용을 위해 PLD로 제조된 ZnO 박막의 특성 분석결과, 400°C의 기판온도와 350mTorr의 산소분압 하에서 우수한 발광특성을 나타내는 연구결과가 보고되

었다.<sup>13,14)</sup> 그러나, 지금까지 박막 두께 변화에 따른 결정학적 특성과 전기/광학적인 특성에 대한 체계적인 연구는 보고되지 않았다.

따라서, 본 연구에서는 전기/광학적 특성이 우수하다고 알려진 증착온도 400°C, 산소분압 350mTorr에서 사파이어 기판 위에 성장시킨 ZnO 박막의 두께 변화가 표면 형상, 결정성 및 전기/광학적 특성에 미치는 효과에 대하여 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 레이저원으로 파장 355nm인 Nd:YAG laser를 사용한 PLD를 사용하여 증착하였다. 레이저의 에너지밀도와 repetition rate는 각각 2.5J/cm<sup>2</sup>, 5Hz로 유지하였다. 기판은 (0001) 사파이어( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 사용하였으며, 아세톤, 메탄올, DI water의 순으로 초음파 세척기를 사용하여 각각 약 3분씩 세척을 실시한 후 질소가스로 건조시켜 저항가열 히터에 은(silver) 접착제를 사용하여 부착하였다.

타겟은 1 인치 직경에 5N의 순도를 가진 ZnO를 사용하였다. 이후, 챔버를 1×10<sup>-9</sup>Torr 정도의 진공상태를 만든 후에 이 진공상태를 유지하면서 증착 온도인 400°C로 가열하였다. 증착온도에 도달하면 목적하는 증착분위기를 만들기 위해 350mTorr까지 MFC 밸브를 통하여 O<sub>2</sub>를 공급하였다. 이후 레이저빔이 정확히 타겟의 표면에 입사되도록 광학장치를 조절하여 정렬시킨 후 박막 증착을 시작하였다. 이 때, 타겟의 특정 부분에 pit이 형성되는 것을 막고 균일한 증착을 위해서 타겟을 2rpm의 속도로 회전하였다.<sup>18)</sup> 이 때, 타겟과 기판사이의 거리는 5cm로 유지하였다.

ZnO 박막의 두께변화에 따른 물리적 특성 변화를 연구하기 위하여 증착시간을 변화시켜 서로 다른 두께를 갖는 박막을 증착하였고, cross-sectional scanning electron microscopy (SEM)을 이용하여 박막의 두께가 400, 1700, 4000, 8000, 24000 Å임을 확인하였다. ZnO 박막의 표면 형상은 SEM을 이용하여 2만배의 배율로 관찰하였다. 박막의 구조와 결정성은 CuK $\alpha$  source와 Ni filter를 장착한 XRD를 이용하여 분석하였고, 이렇게 관찰한 ZnO (0002) peak에 대한 2 $\theta$ 의 FWHM을 구하였다. 박막의 광학적 특성을 분석하기 위하여 상온에서 Photoluminescence (PL)를 측정하였다. 여기 광원으로는 351nm의 파장을 가지는 Ar 이온 레이저를 사용하였고, 시료에 반사되거나 장치에 산란되어 측정되는 레이저의 간섭을 막기 위하여 360nm 이상의 긴 파장만을 통과시키기 위한 차단 필터(cutoff filter)를 사용하였다. 레이저에서 나온 빛은 렌즈와 반사경을 거쳐 시료에 입사되며, 시료로부터 나오는 발광은 monochromator로 분광하였고, 분광기의 grating 과정을 거쳐서 나온 광학적 신호는 다시 광증폭관(photomultiplier tube, PMT)으로 감지하여 전기적인 신호로 변환 후 PC (Photon counting)를 이용하여 컴퓨터로 입력되도록 하였다. 상온에서 박막의 전기적 특성을 평가하기 위하여 Van der Pauw법을 이용, 5.53kG의 자기장 하에서 Hall 측정

을 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 ZnO 박막의 두께 변화에 따른 표면 형상의 변화를 관찰한 것으로 표면 형상이 두께에 따라 변화하는 것을 보여주고 있다. 박막의 두께가 1700 Å보다 얇은 경우에는 평탄한 표면 형상을 보였다(그림 1(a)). 그러나, 두께가 4000 Å인 박막에서는 표면 형상이 거칠어지고 있음을 알 수 있다(그림 1(b)). 이는 증착 초기의 평탄한 표면성장 후, 약 4000 Å의 두께에서 3차원 island들이 생성되는 것을 의미한다. 그림 1의 (c)와 (d)는 박막의 두께가 증가함에 따라 island들이 서로 응집하여 결정립의 크기가 증가하는 것을 보여준다. 이러한 결과는 증착 초기 기판인 사파이어와 ZnO 박막 사이의 큰 격자상수 차이(~16%)로 인해 발생한 인장응력이 약 4000 Å의 두께에서 이루어져 3차원의 island들이 생성되고, 그 후 박막의 두께가 증가함에 따라 island들이 성장하기 때문으로 생각된다.

그림 2는 ZnO 박막의 두께 변화에 따른  $\theta/2\theta$  XRD pattern들을 보여주고 있다. 모든 박막에서 ZnO (0002) peak이 우세하게 나타났고, 기판으로 쓰인 사파이어 (0006) peak이 약하게 관찰되었다. 박막의 두께가 증가함에 따라 ZnO peak의 강도가 크게 증가하였으며, 특히 24000 Å의 두께를 갖는 박막에서는 기판의 peak이 잘 관찰되지 않았다(그림 2(c)). 이러한 결과는 두께가 증가함에 따라 ZnO가 가장 낮은 표면에너지로 갖는 (0002)면으로 우선방위 성장했기 때문이다.<sup>19)</sup> 또, 두께가 증가할수록 peak의 강도가 점차 증가하며, peak의 모양도 sharp해짐을 알 수 있다. 이것은 두께가 증가함에 따라 낮은 표면 에너지를 가지는 grain의 크기가 커지기 때문이다. 특히, 약 4000 Å의 두께에서 peak의 강도가 급격히 증가함을 알 수 있는데, 이는 증착 시 기판과 박막사이의 큰 격자상수 차이로 인해 생긴 misfit strain이 박막의 두께가 증가하면서 점차 감소하여 결정성이 향상되었기 때문으로 생각된다. 따라서, bulk ZnO의 특성이 나타나기 시작하는 두께는 약 4000 Å이라고 생각할 수 있다.

ZnO 박막의 두께 변화에 따른 결정성 및 결정립 크기의 변화를 평가하기 위하여  $\theta/2\theta$  pattern에서 (0002) peak의 FWHM을 박막 두께의 함수로 그림 3에 도시하였다. 증착초기, 약 400 Å의 두께에서 약 0.52°의 FWHM 값을 보였으며, 두께가 약 1700 Å으로 증가함에 따라 0.21°로 급격히 감소하였고, 약 4000 Å 이상의 두께에서는 완만하게 감소함을 알 수 있다. 두께가 얇은 박막의 큰 FWHM 값은 그림 2에서 설명한 바와 같이 사파이어 기판과 ZnO 박막 사이의 격자상수 차이에 의하여 박막이 큰 strain을 받기 때문이며, 두께가 약 4000 Å 이상인 박막의 작은 FWHM 값은 두께 증가로 박막 내의 misfit strain이 감소하기 때문이다. 이 결과로부터 기판과 박막 사이의 격자상수 차이로 인한 인장응력이 약 4000 Å의 두께에서 대부분 소멸하여 ZnO 본래의 격자상수 값으로 회복되었음을 알 수 있

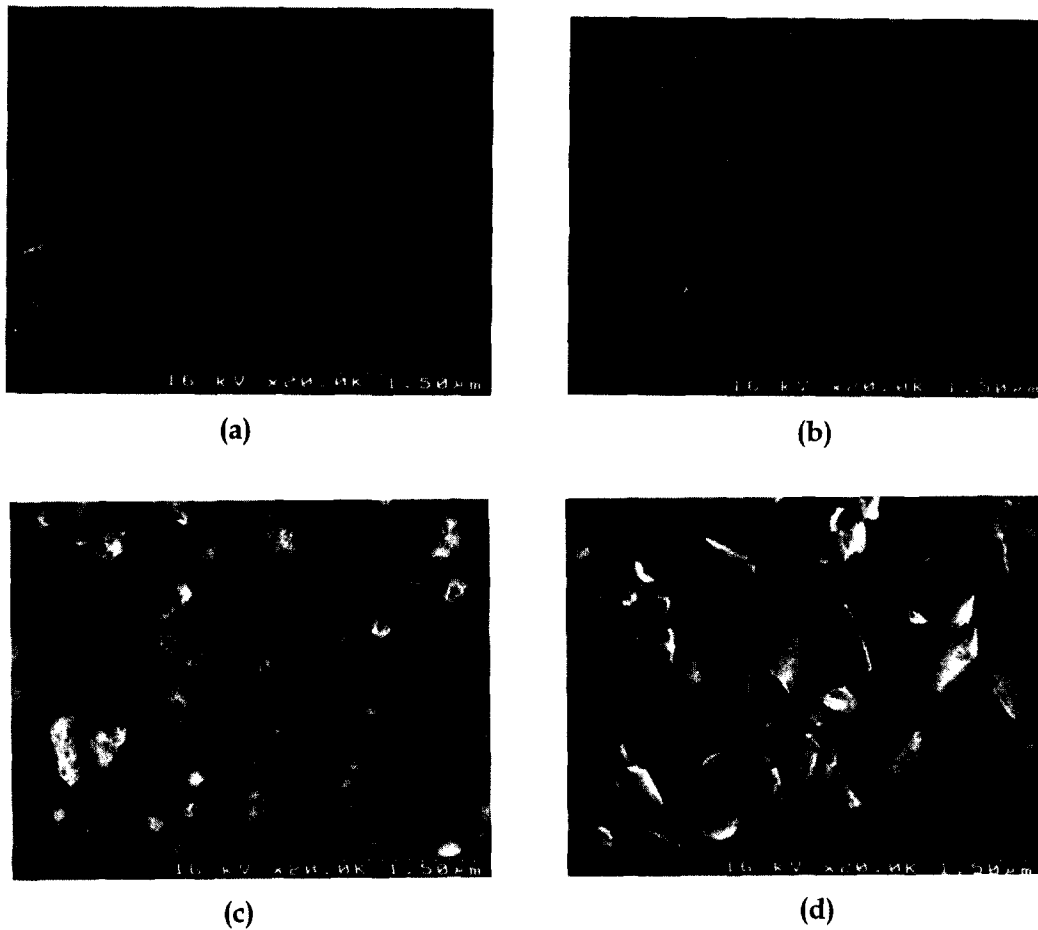


Fig. 1. SEM micrographs of ZnO/sapphire(0001) films having different thickness; (a) 1700, (b) 4000, (c) 8000, (d) 24000 Å.

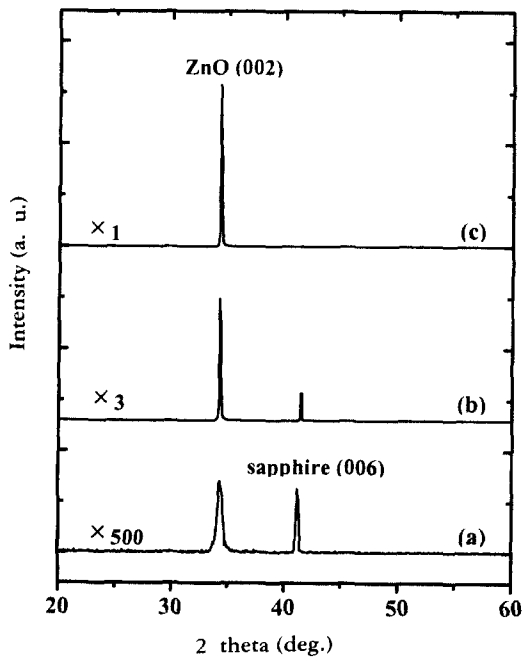


Fig. 2.  $\theta/2\theta$  XRD patterns of ZnO films having different thickness; (a) 400, (b) 4000, (c) 24000 Å.

며, 나아가 본 실험에서와 같이 PLD를 사용하여 사파이어 위에 증착시킨 ZnO 박막의 경우, 약 4000 Å의 두께에서

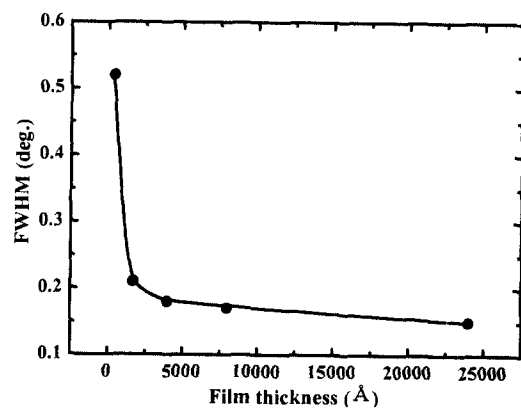


Fig. 3. Variation of FWHM of ZnO (0002) plane as a function of film thickness.

응력이완이 거의 완료되었음을 의미한다.

여러 문헌에서 결정립 크기를 측정하는 다양한 방법들이 제안되었으나, 본 연구에서는 결정립 크기,  $t$ 와 (0002) peak의 FWHM 사이의 상관관계를 다음 식을 통하여 고찰하였다.<sup>20)</sup>

$$t = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta}$$

이 식에서  $\lambda$ 는 이 실험에 사용한 X-ray 파장이며,  $B$ 는

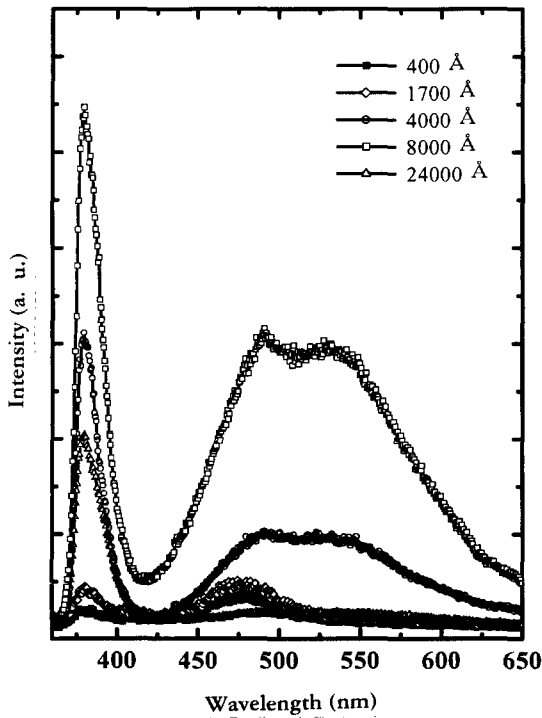


Fig. 4. PL spectra obtained from ZnO films having different thickness.

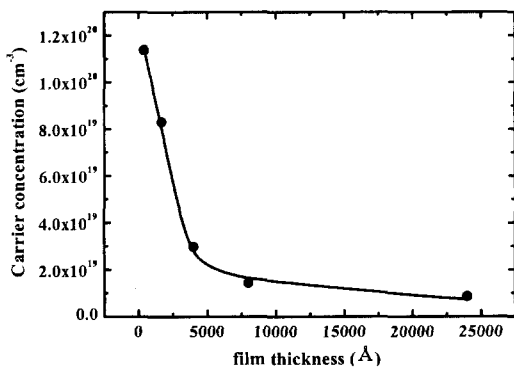


Fig. 5. Variation of carrier concentration as a function of film thickness.

(0002) peak의 FWHM,  $\theta$ 는 회절각을 나타낸다. 이 식에서 결정립 크기는 (0002) peak의 FWHM에 반비례함을 알 수 있다. 따라서, 그림 3의 박막 두께 변화에 따른 FWHM 곡선으로부터 두께가 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 그림 1의 SEM 결과와도 매우 잘 일치함을 알 수 있다.

두께 변화에 따른 ZnO 박막의 광학적 특성을 평가하기 위하여 상온에서 PL을 측정하였고, 그 결과를 그림 4에 도시하였다. 기존의 연구<sup>21~22)</sup>에 의해 밝혀진 바와 같이 약 3.27eV에서 band edge emission에 의해 발생하는 UV peak과 약 2.53eV에서 donor-acceptor pair (DAP) 천이에 의해 발생하는 deep level emission peak이 관찰되었다. 두께가 증가함에 따라 band edge emission과 deep level emission peak의 강도가 증가함을 알 수 있다. 특히, 4000 Å 이상의 두께에서 peak의 강도가 급격히 증가하는

것을 관찰할 수 있는데, 이는 앞에서 설명한 박막의 결정성과 밀접한 관계가 있다. 박막 증착 초기에는 큰 misfit strain의 영향으로 결정성이 저하되어 peak의 강도가 약하며, 두께가 증가함에 따라 결정성이 향상되어 peak의 강도가 증가하게 된다. 그러나, 24000 Å 두께의 박막은 4000 및 8000 Å 두께의 박막보다 UV 및 deep level emission peak의 강도가 감소하였는 바, UV emission peak의 강도 감소에 대한 추가적인 연구가 필요하다. 여기서 중요한 것은 deep level emission peak의 강도가 UV peak의 강도보다 더 현저히 감소한 것이다. Deep level emission peak의 강도는 ZnO 박막 내의 결함 농도에 비례하므로, 현저한 deep level emission peak의 강도 감소는 24000 Å 두께의 박막이 우수한 결정성을 갖는 것을 의미한다. 한편, deep level emission peak의 위치가 두께가 증가함에 따라 변하는 바, 이는 ZnO 박막 내에 존재하는 다양한 결함들이 DAP 천이에 기여하기 때문이며, 그 근원에 대해 차후 추가적인 연구가 필요하다.

두께 변화에 따른 ZnO 박막의 전기적 특성을 평가하기 위하여 Hall 측정을 하였다. 그림 5는 박막 내의 운반자 농도를 두께의 함수로 나타낸 것이다. 모든 박막들이 donor level을 형성하는 O 공공과 침입형 Zn 등의 결함에 의해 n형 전도도를 나타내었고, 증착 초기에는 기판과 박막 사이에 형성된 많은 결함들로 인해  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  이상의 높은 background 운반자 농도를 보였다. 그러나, 두께가 약 4000 Å 까지 증가함에 따라 운반자 농도가 급격히 감소하였고, 약 4000 Å 이상의 두께에서는 완만하게 감소함을 알 수 있다. 이는 박막의 두께가 증가함에 따라 misfit strain에 의해 생긴 전위 밀도가 감소하여 박막의 결정성이 향상되며, 박막 내의 O 공공과 침입형 Zn 등의 n형 결함 농도가 감소하기 때문이다. 이 결과는 앞에서 설명한 XRD 및 PL 결과와도 잘 일치함을 알 수 있다. 나아가 이 결과로부터 PLD 방법으로 사파이어 기판 위에 제조된 ZnO 박막은 약 4000 Å의 두께에서 대부분의 strain이 제거되어 bulk 재료의 특성을 나타냄을 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

PLD를 이용하여 증착시킨 ZnO 박막의 두께 변화가 여러 물리적 특성에 미치는 효과를 연구하였다. SEM 결과로부터 박막 두께가 얇은 증착초기에는 평탄한 표면형상을 보였으며, 약 4000 Å의 두께에서 3차원 island가 생성되며, 두께가 증가할수록 island가 성장하여 결정립의 크기가 증가함을 알 수 있었다. XRD 분석결과, 박막의 두께가 증가할수록 ZnO (0002) peak의 강도는 증가하였고, FWHM 값은 얇은 두께에서는 급격히 감소하였으며, 약 4000 Å 이상의 두께에서는 완만하게 감소하였다. 이는 기판과 박막 사이의 격자상수 차이에 의하여 박막 내에 생긴 strain이 약 4000 Å의 두께에서 모두 이완되었기 때문이다. 또한, 박막 두께와 FWHM 관계로부터 두께가 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가함을 알 수 있는데, 이는 SEM 결과와도 잘 일치하고 있다.

상온에서의 PL 측정 결과, 두께가 증가함에 따라 UV 및 deep level emission peak의 강도가 증가하였다. 이는 증착초기 misfit strain으로 박막의 결정성이 저하되어 peak의 강도가 약하며, 두께가 증가함에 따라 결정성이 향상되어 peak의 강도가 증가하였음을 의미한다. Hall 측정 결과, 모든 박막들이 높은 결합 농도로 인해 n형 전도도를 보였으며, 두께가 약 4000 Å 까지 증가함에 따라 운반자 농도가 급격히 감소하였고, 약 4000 Å 이상의 두께에서는 완만하게 감소하였다. 이는 두께가 증가함에 따라 결정성이 향상되어 O 공공, 침입형 Zn 등과 같은 n형 결합 농도가 감소하기 때문이다. 따라서, PLD 방법으로 사파이어 기판 위에 제조된 ZnO 박막은 약 4000 Å의 두께에서 응력이완으로 인해 bulk ZnO의 특성을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2000년도 서울대학교 반도체공동연구소의 공동 시설 이용지원 프로그램의 지원을 받아 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. V. Srikant, D. R. Clarke, J. Appl. Phys. **83**, 5447 (1998).
2. D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, H. Morkoç, Solid State Commun. **101**, 643 (1997).
3. T. L. Yang, D. H. Zhang, J. Ma, H. L. Ma, Y. Chen, Thin Solid Films **326**, 60 (1998).
4. J. F. Cordero, Y. Shim, J. E. May, J. Appl. Phys. **60**, 4186 (1986).
5. B. Sang, A. Yamada, M. Konagai, Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L206 (1998).
6. P. Verardi, N. Nastase, C. Gherasim, C. Ghica, M. Dinescu, R. Dinu, C. Flueraaru, J. Cryst. Growth **197**, 523 (1999).
7. Y. Segawa, A. Ohtomo, M. Kawasaki, H. Koinuma, et al., Phys. Stats Sol. (b), **202**, 669 (1997).
8. M. Kawasaki, A. Ohtomo, I. Ohkubo, etc., Mat. Sci. & Eng. B, **56**, 239 (1998).
9. N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu, T. Ito, J. Cryst. Growth **130**, 269 (1993).
10. H. K. Kim, M. Mathur, Appl. Phys. Lett., **61**, 2524 (1992).
11. P. Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, et al., Solid State Commun. **103**, 459 (1997).
12. R. D. Vispute, V. Talyansky, R. P. Sharma, et al., Surf. Sci. **127**, 431 (1998).
13. B. J. Jin, S. Im, S. Y. Lee, Thin Solid Films, **366**, 107 (2000).
14. S. H. Bae, S. Y. Lee, B. J. Jin, S. Im, Surf. Sci. **154-155**, 458 (2000).
15. G. Santana, A. Morales-Acevedo, O. Vigil, L. Vaillant, et al., Thin Solid Films **373**, 235 (2000).
16. Y. S. Choi, C. G. Lee, S. M. Cho, Thin Solid Films **289**, 153 (1996).
17. A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, et al., Appl. Phys. Lett., **72**, 2466 (1998).
18. Y. S. Jeong, S. Y. Lee, H. K. Jang, I. S. Yang, S. H. Moon, B. D. Oh, Appl. Surf. Sci. **109**, 424 (1997).
19. K. Kawa, S. Hayakawa, Handbook of sputter deposition technology, Noyes Publication, Park Ridge, New Jersey, p135.
20. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, p102.
21. D. M. Bagnall, Y. F. Chen, M. Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto, T. Yao, J. Cryst. Growth **184-185**, 605 (1998).
22. Y. R. Ryu, S. Zhu, J. D. Budai, H. R. Chandrasekhar, P. F. Miceli, H. W. White, J. Appl. Phys. **88**, 201 (2000).