

열처리한 ZnO 박막 내의 산소 농도 변화에 따른 구조적, 광학적 특성 연구

Effect of Oxygen Contents in Thermal Annealed ZnO Films on Structural and Optical Properties

이주영¹, 김홍승^{1,a}, 정은수¹, 장낙원²
(Ju-Young Lee¹, Hong-Seung Kim^{1,a}, Eun-Soo Jung¹, and Nak-Won Jang²)

Abstract

We studied that structural and optical properties of ZnO films depend on oxygen contents. ZnO films were deposited on Si (111) substrates at room temperature by rf sputtering system and the thickness of films was 100 nm. The ZnO films were annealed in thermal furnace for 2 h at 800 and 900 °C in H₂O, N₂, and air ambient gases to control oxygen contents. We used AES, PL, XRD, AFM. As our result, crystal quality and luminescence improved until O/Zn is 1. However, when O/Zn ratio is larger than 1, the structural and optical properties were getting worse.

Key Words : Oxygen contents, ZnO, Thermal annealing, AES, XRD, PL

1. 서론

정보 산업의 지속적인 성장으로 청색과 자외선 영역의 발광 소자에 대한 연구가 활발히 진행되어 기존 발광 소자 (GaN, 6H-SiC)의 한계를 극복할 수 있는 새로운 발광소체에 대해 관심을 갖게 되었다. 현재 가장 유력한 대체 물질로 기대되어지는 ZnO는 GaN와 동일한 우르짜이트 (hexagonal wurtzite) 구조를 가지고 있으며 3.37 eV의 넓은 띠 간격 에너지를 가지는 직접 천이형 반도체로서 상온에서 발광특성이 우수하다. 또한 ZnO의 자유 엑시톤 결합에너지는 60 meV로서 GaN의 결합에너지 (22 meV)에 비해 월등히 높고 동종 기판이 존재하고 열, 화학적으로 안정한 상태이다[1].

ZnO 박막을 제조하기 위한 방법에는 스퍼터링 (sputtering), 화학기상증착 (Chemical Vapor

Deposition, CVD), 분자빔 에피택시 (Molecular Beam Epitaxy, MBE), 펄스 레이저 증착 (pulsed laser deposition, PLD)[2], 등이 있다. 많은 연구에서 보편적으로 사용되고 있는 스퍼터링 법은 증착이 용이하고 저온에서도 증착이 가능하며 대면적의 증착이 가능한 장점이 있으나 증착 시 결함이 발생할 가능성이 높아 결정성이 그리 좋지 못하며 일반적으로 ZnO 박막의 증착 시 산소 공공이 많이 형성되어 가시광 영역에서 불순물 발광이 발생하고 광학적 특성이 나빠진다. 따라서 가시광 영역에서의 불순물 발광을 제거하고 UV 발광특성만을 얻을 수 있는 고품질의 박막 형성이 필수적이다. 이러한 고품질의 ZnO 박막의 제조를 위해 이러한 산소 공공과 같은 내부결함을 줄이는 것은 중요한 문제로 대두되며 이를 위해 후속 열처리 과정이 필요하다[3]. 현재 열처리 효과나 열처리 분위기에 따른 불순물 발광에 관한 많은 연구들이 이루어지고 있지만[4-6] 열처리를 통하여 박막내의 산소 농도를 조절하거나 산소 농도의 변화와 불순물 발광과의 관계를 밝힌 연구는 거의 없다.

본 연구에서는 Si 기판 위에 ZnO 박막을 증착한 후 박막 내의 산소 농도를 조절하기 위해 각기

1. 한국해양대학교 반도체물리전공 (부산시 영도구 동삼동 606-791)
2. 한국해양대학교 전기전자공학부
a. Corresponding Author : hongseung@hhu.ac.kr
접수일자 : 2005. 4. 20
1차 심사 : 2005. 5. 6
심사완료 : 2005. 6. 2

다른 조건에서 열처리하고 이를 통해 산소 농도의 변화와 불순물 발광과의 관계에 대해 살펴보고 이를 통해 UV 발광 특성만을 보이는 산소농도 및 박막 형성 조건을 알아보았다. Si (111) 기판 위에 스퍼터링 방법을 이용하여 상온에서 ZnO 박막을 증착하고 열산화로(thermal oxidation furnace)에서 질소, 대기, 그리고 수증기 분위기로 800, 900 °C의 온도에서 열처리한 후 AFM (atomic force microscope), PL (photoluminescence), XRD (X-ray diffraction) 등의 측정을 통하여 구조적, 광학적 특성을 평가하고 AES (Auger electron spectroscopy) 측정을 하여 박막 내에서 산소량의 변화를 알아보았다.

2. 실험

본 실험에서는 Si (111) 기판 위에 RF - 스퍼터링 장치를 이용하여 ZnO 박막을 증착하였다. 본 연구에 사용된 RF - 스퍼터링 장치의 기판과 타겟 사이의 거리는 7.5 cm이며 스퍼터링 장치의 타겟으로는 ZnO를 사용하였다. 초기 진공도는 (base pressure) 약 $10^{-5} - 10^{-6}$ Torr까지 배기하였고 아르곤 (Ar) 을 50 sccm 흘려주면서 챔버 압력을 (working pressure) 5 mTorr로 유지하였다. 증착은 상온에서 이루어졌으며 RF 파워는 200 W로 유지하였다. 증착하기 전 20분 이상 예비 스퍼터링을 한 뒤 15분간 증착하였다. 증착된 박막의 두께는 투과전자현미경을 사용하여 단면을 관찰한 결과 100 nm 두께였다. 증착이 끝난 후에는 바로 열산화로 (thermal oxidation furnace)에서 질소, 대기, 그리고 수증기 분위기에서 약 2시간 동안 800, 900 °C의 온도로 열처리 하였다. 이때 ZnO 박막의 열처리 조건은 표 1과 같다.

열처리 증착과 열처리 후 구조적 특성을 알아보기 위하여 AFM (atomic force microscope) 장비로 아일랜드의 크기, 표면 상태 그리고 표면 거칠

표 1. ZnO 시료의 열처리 조건.

Table 1. Annealing condition of ZnO sample.

	#1	#2	#3	#4	#5	#6
Temperature (°C)	As-dep.	800	800	800	900	900
Ambient	ZnO	N ₂	H ₂ O	air	H ₂ O	air

기 등을 알아보았고, XRD (x-ray diffraction) θ - 2θ 방식으로 결정구조 및 배향성을 알아보았다. 또한 박막 내에서의 산소 양을 알아보기 위하여 AES (Auger electron spectroscopy)를 측정하였고 He-Cd 레이저를 사용한 PL (photoluminescence) 장비로 광학적 특성을 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 각각 다른 조건에서 열처리한 ZnO 박막의 XRD 스펙트럼이다. XRD 패턴에서 동일하게 $2\theta = 34.4^\circ$ 의 피크가 나타났는데 이것은 육방정 (hexagonal) ZnO 결정구조의 (002) 면에 의한 피크와 일치하는 것이며 ZnO 결정의 a-축 방향이 Si (111) 기판면과 평행하게 놓여 있고 c-축 방향이 수직 방향임을 의미한다. 900 °C의 대기 분위기에서 열처리한 #6에서는 $2\theta = 44.3^\circ$ 의 상당히 큰 피크가 나타났는데 이 피크는 설명된 바가 없으며 JCPDS Card의 유사한 값들을 비교하여 볼 때 ZnO₂에 의한 피크로 예상된다. 그림 1의 결과를 바탕으로 증착한 ZnO 박막과 열처리한 ZnO 박막의 (002) 피크의 반치폭 (full width half maximum, FWHM)을 그림 2에 나타내었다. 열처리 조건에 관계없이 반치폭은 점차 줄어들었고 (002) 피크

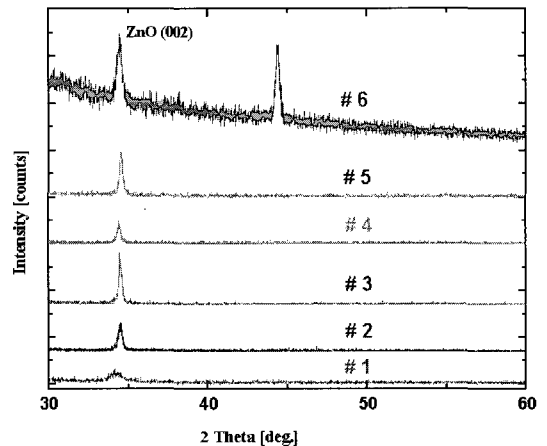


그림 1. 각각의 조건으로 열처리한 ZnO 박막의 XRD 스펙트럼.

Fig. 1. XRD spectra of ZnO films with different annealing conditions.

의 상대적인 강도는 급격히 증가하여 결정성이 상당히 향상된 것을 알 수 있으나 #6에서는 반치폭이 증가하여 결정성이 다소 나빠지는 것을 관찰할 수 있다.

그림 3은 열처리한 ZnO 박막의 표면 형상들을 AFM으로 관찰한 사진이다. ZnO 박막의 평균 그레인 사이즈는 #1에서 #6까지 각각 80, 67, 110, 85, 90, 65 nm로 나타났으며 결정립 크기는 열처리 분위기에 따라 변화를 보이고 있었으며 수증기 분위기에서 전체적으로 그레인 크기가 증가하였다.

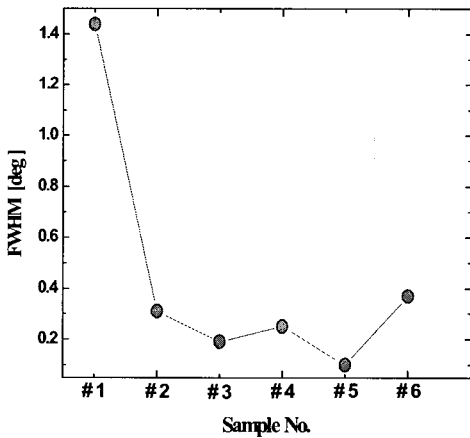


그림 2. 각각의 조건으로 열처리한 ZnO박막의 XRD 피크 강도와 반치폭.

Fig. 2. XRD peak intensity and FWHM of ZnO films with different annealing conditions.

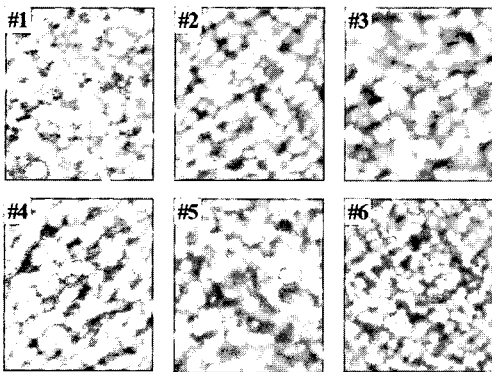


그림 3. 각각의 조건으로 열처리한 ZnO박막의 AFM 표면 이미지.

Fig. 3. AFM surface images of ZnO films with different annealing conditions.

그림 4는 ZnO 박막 내의 산소 농도를 조사하기 위한 AES 스펙트럼이다. As-dep. ZnO 시료인 #1에서는 산소 (O)의 농도가 아연 (Zn)의 농도보다 훨씬 더 낮았고 이는 ZnO가 구조적 결함을 가진 산소 결핍형 산화물이기 때문에[7] 박막 내에 많은 산소 공공 (V_O)이 존재함을 보여주는 것이다. 800 °C의 질소 분위기에서 열처리한 #2는 열처리 후에도 산소 공공이 해결되지 않고 여전히 존재하기 때문에 산소의 농도가 아연의 농도보다 훨씬 더 낮으며 대기, 수증기 분위기에서 열처리한 #3, #4, #5는 분위기 가스 속에 포함된 산소로 인해 박막 내의 산소 농도가 증가하여 산소와 아연의 농도가 거의 1:1이 된다. 반면, 900 °C의 산소 분위기에서 열처리한 #6에서는 산소의 농도가 아연의 농도보다 훨씬 높아진 것을 관찰할 수 있으며 이 결과를 바탕으로 앞의 XRD 결과에서 관찰된 $2\theta = 44.3^\circ$ 의 피크가 높은 산소 농도로 인해 생성된 ZnO_2 에 의한 것으로 판단되어진다. 또한 동일한 온도에서 각기 다른 분위기로 열처리한 #3과 #4 그리고 #5와 #6을 비교해 보면 수증기 분위기보다 대기 분위기에서 산소와 ZnO의 반응률이 더 높으며, 수증기분위기에서는 두꺼운 SiO_2 막이 형성되는 것은 일반적으로 습식산화보다 건식산화의 반응률이 더

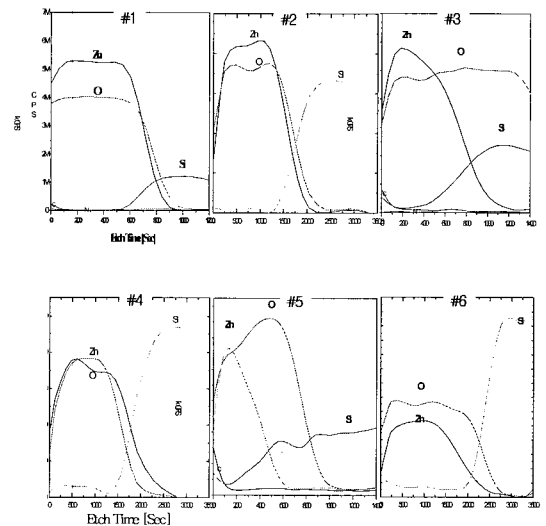


그림 4. 각각의 조건으로 열처리한 ZnO박막의 AES 스펙트럼.

Fig. 4. AES depth profiles of ZnO films with different annealing conditions.

높은 것과 동일하게 수증기 분위기에서 산소와 실리콘의 반응물이 아주 높은 것으로 보인다. 이는 증착시의 반응이나 도핑을 하지 않고도 열처리 분위기와 온도만을 변화시켜 박막 내의 산소 농도 조절이 가능할 것을 예상할 수 있다.

그림 5는 각기 다른 조건으로 열처리된 ZnO 박막의 PL 스펙트럼이고 표 2는 피크 파장의 위치와 최대 반치폭, 그리고 UV 발광피크와 deep-level 발광 피크와의 비율을 보여준다. 일반적으로 ZnO 박막은 380 nm 근처의 UV 발광 피크와 510 nm 근처의 녹색 발광 (green emission), 590 nm 근처의 황색 발광 (yellow emission), 그리고 650 nm 근처의 적색 발광 (red emission)을 가진다[1,8]. 본 연구의 결과에서 #1은 390 nm의 UV 발광 피크와 500 nm와 650 nm 사이에 넓은 불순물 발광 (deep-level emission) 피크를 가지며 이것은 ZnO 박막 내에 많은 내부결함 (internal defects)이 존재한다는 것을 보여준다. 열처리 후 UV 발광 피크는 390 nm에서 380 nm까지 단파장 영역으로 이동하였고 불순물 발광의 강도는 열처리 분위기에 관계없이 대부분 감소하였다. 그림 4의 결과와 비교하여 불 때 산소의 농도가 아연의 농도보다 낮은 #1과 #2에서는 불순물 발광이 여전히 크게 존재하며

산소와 아연의 농도가 거의 1:1인 #3, #4, #5는 불순물 발광이 사라졌다. 반면 산소의 농도가 아연의 농도보다 매우 높은 #6에서는 510 nm에서 상당히 강한 불순물 발광이 관찰되었다. 이는 박막 내의 산소 농도가 불순물 발광과 매우 밀접한 관련이 있으며 산소와 아연의 농도가 거의 같을 때 특히 수증기 분위기에서 열처리하였을 때 10 nm의 가장 작은 반치폭을 가지며 산소가 일정량 이상 포함되어 있을 때는 반치폭이 24 nm까지 증가하여 발광 특성이 상당히 나빠진다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

Si (111) 기판 위에 상온에서 증착된 ZnO 박막의 산소 농도에 따른 광학적 구조적 특성의 변화를 연구하였다. 결정성과 광학적 특성은 산소의 농도와 아연의 농도 비에 따라 차이를 보였다. 산소와 아연의 농도 비가 1:1에 가까운 경우에는 가장 좋은 구조적 광학적 특성을 가졌으며 산소의 농도가 아연의 농도가 적을 경우보다 높은 경우에 보다 큰 불순물 발광과 ZnO₂로 보이는 제 2 상들이 형성으로부터 ZnO 박막 특성이 나빠지는 것을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

- [1] P. Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wang, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, "Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature", *Solid State Commun.*, Vol. 103, No. 8, p. 459, 1997.
- [2] 강홍성, 강정석, 심은섭, 방성식, 이상렬, "펄스 레이저 증착법에 의해 제작된 ZnO-Si-ZnO 다층 박막의 특성 연구", *전기전자재료학회논문지*, 16권, 1호, p. 65, 2003.
- [3] 박영식, 한명수, 고향주, 송봉석, "ZnO 반도체의 기술동향 : ZnO의 발광소재 응용", *전기전자재료학회지*, 17권, 5호, p. 3, 2004.
- [4] K. Ogata, K. Sakurai, Sz. Fujita, Sg. Fujita, and K. Matsushige, "Effect of thermal annealing of ZnO layers grown by MBE", *J. Cryst. Growth*, Vol. 214, p. 312, 2000.
- [5] X. Yang, G. Du, X. Wang, J. Wang, B. Liu, Y. Zhang, D. Liu, D. Liu, H. C. Ong, and S.

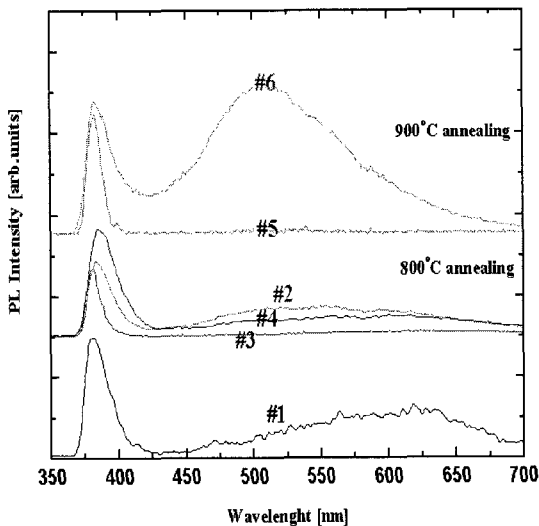


그림 5. 각각의 조건으로 열처리한 ZnO박막의 PL 스펙트럼.

Fig. 5. PL spectra of ZnO films with different annealing conditions.

- Yang, "Effect of post-thermal annealing on properties of ZnO thin film grown on c-Al₂O₃ by MOCVD", J. Cryst. Growth, Vol. 252, p. 275, 2003.
- [6] B. Lin, Z. Fu, and Y. Jia, "Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates", Appl. Phys. Lett., Vol. 79, p. 943, 2001.
- [7] 황득규, 방규현, 명재민, "Wide band gap 반도체 기술 : ZnO 계 소자 연구 동향", 전기전자재료학회지, 15권, 6호, p. 35, 2002.
- [8] Y. Chen, D. M. Bagnall, H. J. Koh, K. T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao, "Influence of synthesis procedure on the formation and properties of zinc oxide", J. Appl. Phys., Vol. 84, p. 3912, 1998.