

## Si(111) 기판 위에 증착된 ZnO 박막의 열처리 분위기에 따른 구조적, 광학적 특성 연구

### Effect of Ambient Gases on Thermal Annealed ZnO Films deposited on Si(111) Substrates

이주영<sup>1</sup>, 김홍승<sup>1,a</sup>, 정은수<sup>1</sup>, 장낙원<sup>2</sup>

(Ju-Young Lee<sup>1</sup>, Hong-Seung Kim<sup>1,a</sup>, Eun-soo Jung<sup>1</sup>, and Nak-Won Jang<sup>2</sup>)

#### Abstract

Zinc oxide films were deposited on Si (111) substrates by radio-frequency (rf)sputtering at a room temperature and post annealed in N<sub>2</sub>, air, and H<sub>2</sub>O ambient at temperatures between 800 °C for 2 hrs. The properties were investigated by atomic force microscope (AFM), X-ray diffraction (XRD), Auger electron spectroscopy (AES) and photoluminescence (PL). Our experiments demonstrated that ZnO films have the better crystal quality for post thermal annealing and especially in H<sub>2</sub>O ambient. Even though thermal annealing reduced deep level emission somewhat, for further getting rid off deep level emission, oxygen contents should be adjusted. In our results, H<sub>2</sub>O ambient gave the best structural and optical properties.

**Key Words** : ZnO, Thermal annealing, AES, XRD, PL

#### 1. 서론

ZnO는 상온에서 3.37 eV의 직접 천이형 에너지 띠 간격 (direct energy band gap)을 가지고 있고 GaN의 결합에너지 (21-24 meV)에 비해 월등히 큰 60 meV의 엑시톤 결합 에너지 (exciton binding energy)를 가지고 있어 발광 다이오드 (Light Emitting Diode, LED)와 레이저 다이오드 (Laser Diode, LD), 그리고 수광 소자 (photodiode, PD) 제조에서 주목 받고 있다. ZnO 박막은 분자 빔 에피택시 (molecular beam epitaxy, MBE), 스퍼터링 (sputtering), 화학기상증착법 (chemical vapor phase deposition, CVD), 원자층 증착법 (atomic layer deposition, ALD) 등과 같은 여러

기술에 의해 증착된다[1,2]. 그 중 스퍼터링 방법은 장치가 단순하고 경제적이어서 ZnO 박막 증착에 널리 사용되고 있다[3]. 그러나 일반적으로 스퍼터링 방법으로 증착된 ZnO 박막은 산소 결핍형 산화물이기 때문에 구조적, 광학적 특성이 좋지 못하다. 그래서 성장 후 열처리 과정을 필요로 하며 후속 열처리를 통하여 아일랜드(island) 크기를 증가시키고 격자 응력을 완화시켜 박막의 결정성과 발광 특성을 향상시킬 수 있다[2]. 열처리에 관련된 연구는 대부분 사파이어를 기판으로 사용하고 있고[4,5] 최근 몇몇 연구에서는 Si 기판을 사용하여 열처리를 하였다[6]. 본 연구에서는 Si 기판 위에 증착한 ZnO 박막의 후속 열처리의 효과뿐만 아니라 각각의 열처리 분위기에서 나타나는 ZnO 박막의 구조적, 광학적 특성의 관계에 대해 연구하였다. 또한 ZnO 박막 내의 산소 농도와 구조적, 광학적 특성과의 연관성에 대해서도 알아보았다. Si(111) 기판 위에 RF - 스퍼터 장치를 이용하여 상온에서 ZnO 박막을 증착하고 열산화로 (thermal oxidation furnace)에서 질소, 대기, 그리고 수증기

1. 한국해양대학교 반도체물리전공  
(부산시 영도구 동삼동 606-791)  
2. 한국해양대학교 전기전자공학부  
a. Corresponding Author : hongseung@hhu.ac.kr  
접수일자 : 2005. 3. 28  
1차 심사 : 2005. 6. 23  
심사완료 : 2005. 7. 12

분위기로 800 °C의 온도에서 열처리하고 AFM (atomic force microscope), PL (photoluminescence), XRD (X-ray diffraction) 등의 측정을 통하여 열처리 분위기에 따른 구조적, 광학적 특성을 평가하였고 Auger 측정을 하여 박막 내에서 산소량의 변화를 알아보았다.

### 2. 실험

본 실험에서는 Si(111) 기판 위에 RF-스퍼터 장치를 이용하여 ZnO 박막을 증착하였다. 스퍼터 장치의 타겟으로는 ZnO를 사용하였으며 스퍼터링 가스로 Ar이 사용되었고 증착 전 챔버 내에 약  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  Torr까지 진공을 유지하였다. 증착은 상온에서 이루어졌으며 RF 파워는 200 W, Ar 가스의 유량은 50 sccm 그리고 챔버 내의 압력은 5 mTorr로 유지하였다. 증착하기 전에 ZnO 타겟 표면의 오염을 제거하기 위해 20분 이상 예비 스퍼터링을 한 뒤 서터를 열고 15분 정도 증착을 하여 100 nm 두께의 ZnO 박막을 증착하였다. 증착이 끝난 후에는 바로 열산화로 (thermal oxidation furnace)에 장착하여 열처리 하였다. 열처리는 먼저 열산화로 내부에 분위기 가스를 흘려주고 열처리 하고자 하는 온도까지 올라가면 입구를 열고 시료를 장착하여 760 torr의 질소, 대기, 그리고 수증기 분위기에서 약 2시간 동안 800 °C의 온도로 열처리 하였다. 증착과 열처리 후 구조적 특성을 알아보기 위하여 AFM (atomic force microscope) 장비로 아일랜드의 크기, 표면 상태 그리고 표면 거칠기 등을 알아보았고, XRD (x-ray diffraction)  $\theta$ - $2\theta$  방식으로 30 ~ 65°까지 측정하여 결정구조 및 배향성을 알아보았고 He-Cd 레이저를 사용한 PL (photoluminescence) 장비로 광학적 특성을 알아보았다. 또한 박막과 기판 사이의 계면과 박막 내에서의 산소 양을 알아보기 위하여 Auger를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1(a)는 열처리한 ZnO 박막의 XRD 패턴이다. 그림 1(a)의 XRD 패턴에서는 모두  $2\theta$ 는 30°부터 65°까지 동일하게  $2\theta = 34.4^\circ$ 의 하나의 피크가 나타났는데 이것은 육방정 (hexagonal) ZnO 결정구조의 (002) 면에 의한 피크와 일치하는 것이며 ZnO 결정의 a-축 방향이 Si(111) 기판면과 평행하

게 놓여 있고 c-축 방향이 수직 방향임을 의미한다. 또한 그림 1의 결과를 바탕으로 증착한 ZnO 박막과 열처리한 ZnO 박막의 (002) 피크 강도의 상대적 값과 반치폭 (full width half maximum, FWHM)을 그림 1(b)에 나타내었다.

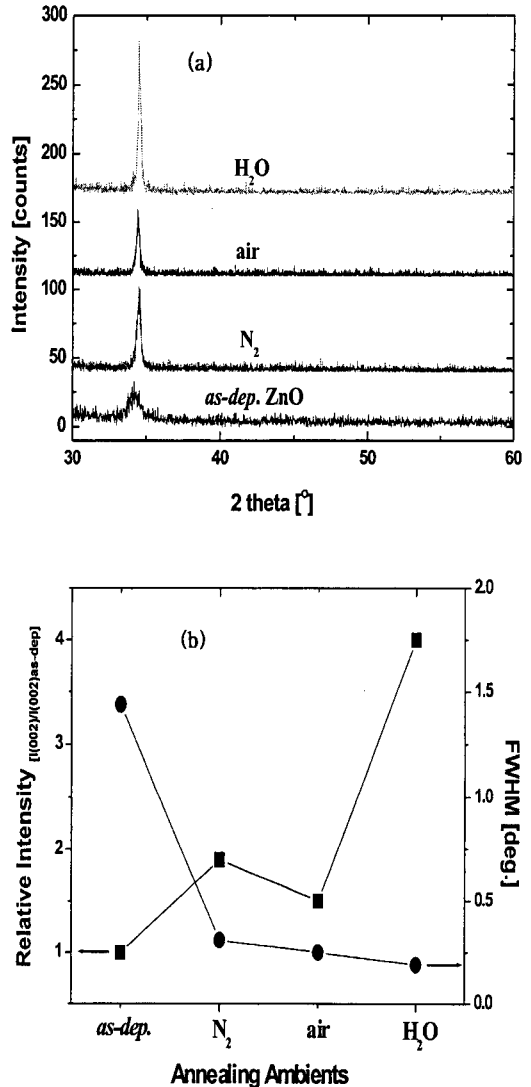


그림 1. 각각의 분위기에서 열처리한 ZnO 박막의 (a) XRD 회절 패턴 (b) 피크 강도와 반치폭.

Fig. 1. (a) XRD spectra (b) XRD peak intensity and FWHM of ZnO films with different annealing ambients.

열처리 분위기에 관계없이 반치폭은 점차 줄어들어 1.8°에서 0.3°까지 감소하였고 (002) 피크의 상대적인 강도는 급격히 증가하였다. 특히 수증기 분위기로 열처리한 ZnO 박막이 가장 큰 피크강도와 가장 작은 반치폭을 가지며 이것은 수증기 분위기의 열처리가 ZnO 박막의 결정성 향상에 큰 영향을 미치는 것으로 보인다. Scherer의 식[7]을 이용하여 (002) 방향의 피크의 반치폭을 통해 ZnO 박막의 아일랜드 크기를 구하였다. Scherer의 식은  $d = 0.9\lambda / B \cos\theta$  이고 여기서  $d$ ,  $\lambda$ , 그리고  $B$ 는 각각 아일랜드의 크기, 0.154 nm의 x선 파장, Bragg 회절 각도, 그리고 (002) 피크의 반치폭을 나타낸다. 증착한 ZnO 박막과 질소, 대기, 그리고 수증기 분위기로 열처리한 ZnO 박막의 아일랜드 크기는 각각 6.4, 32.3, 38.5, 46 nm로 후속 열처리를 통하여 아일랜드의 재성장이 일어나고 이로 인해 결정성이 더 향상되는 것으로 판단된다. 그리고 수증기 분위기에서 열처리한 박막은 가장 좋은 결정성과 가장 큰 아일랜드 크기를 가진다.

그림 2는 열처리한 ZnO 박막의 표면 형상들을 AFM으로 관찰한 사진이고 AFM의 결과로부터 얻

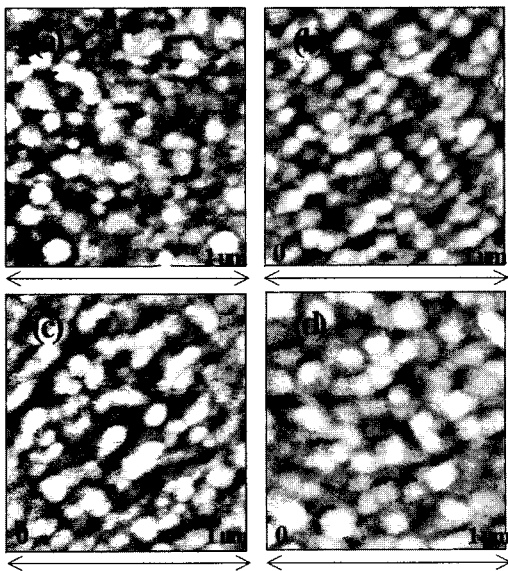


그림 2. 각각의 분위기에서 열처리한 ZnO 박막의 AFM 이미지 (a) 증착한 ZnO (b) 질소 분위기 (c) 대기 분위기 (d) 수증기 분위기.

Fig. 2. AFM surface images of ZnO films with different annealing ambients (a) as-dep. ZnO (b) N<sub>2</sub> (c) air (d) H<sub>2</sub>O ambient.

은 각 조건에 대한 평균 아일랜드 크기와 제곱 평균 제곱근 (root mean square, rms) 표면 거칠기를 그림 3에 나타내었다. 증착한 ZnO 박막의 평균 아일랜드 크기가 66 nm이며 질소, 대기, 그리고 수증기 분위기로 열처리한 ZnO 박막의 아일랜드 크기는 각각 52, 83, 90 nm이다. AFM 결과에 의한 아일랜드 크기는 XRD 분석에서 얻은 결과보다 큰 값을 가지는데 이것은 XRD의 피크가 박막 내부의 응력과 결합으로 인해 넓어질 수 있기 때문에 Scherer의 식에 의해 구한 아일랜드 크기보다 실제 아일랜드 크기가 더 크게 나타나는 것이다. 열처리 후 아일랜드 크기가 증가하였고 특히 대기, 수증기 등 산소가 포함된 분위기에서 열처리하였을 때의 아일랜드 크기가 질소 분위기에서 열처리하였을 때보다 크게 증가하였다.

그림 4는 ZnO 박막 내의 산소 농도를 조사하기 위한 Auger 스펙트럼이다. 증착한 ZnO 박막과 질소 분위기에서 열처리한 ZnO 박막에서 아연 (Zn) 보다 산소(O)의 농도가 훨씬 더 낮으며 이것은 ZnO 박막 내에 산소 공공 (V<sub>O</sub>)이 많음을 보여주는 것이다. 반면 수증기 분위기에서 열처리하였을 때 산소 농도가 약간 증가하였고 대기 분위기에서 열처리 하였을 때는 산소와 아연의 농도가 거의 같아진다.

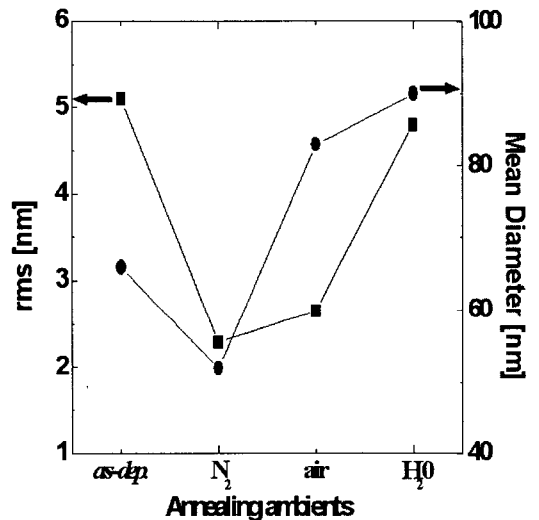


그림 3. 각각의 분위기에서 열처리한 ZnO 박막의 아일랜드 크기와 표면 거칠기.

Fig. 3. Island size and surface roughness of ZnO films with different annealing ambients.

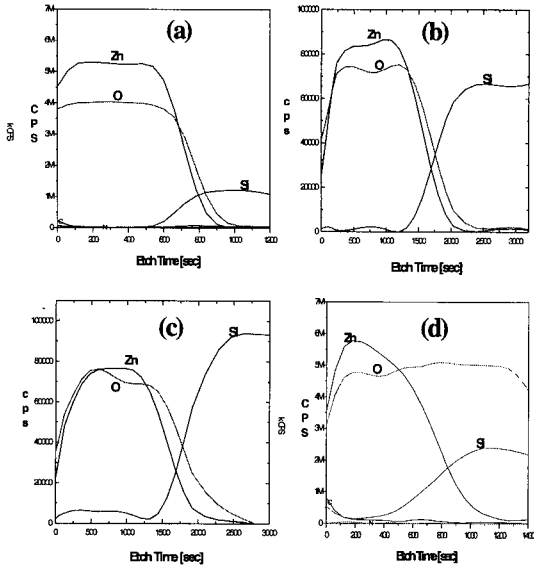


그림 4. 각각의 분위기에서 열처리한 ZnO 박막의 Auger 스펙트럼 (a) 증착한 ZnO (b) 질소 분위기 (c) 대기 분위기 (d) 수증기 분위기.

Fig. 4. Auger depth profiles of ZnO films with different annealing ambients (a) as-dep. ZnO (b) N<sub>2</sub> (c) air (d) H<sub>2</sub>O ambient.

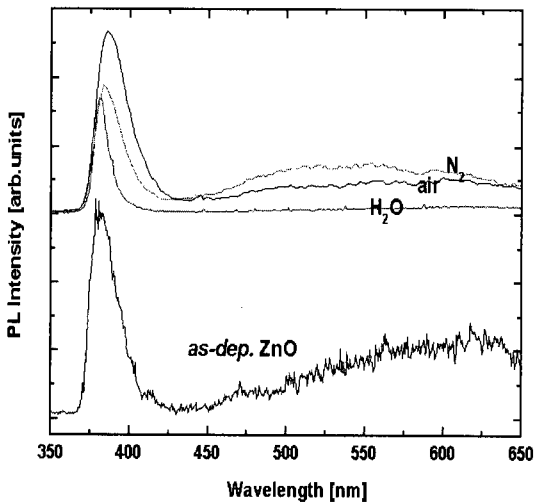


그림 5. 각각의 분위기에서 열처리한 ZnO 박막의 PL 스펙트럼.

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

그림 5는 각각 다른 분위기로 열처리된 ZnO 박막의 PL 스펙트럼이고 표 1은 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[8-10]. 우리의 결과에서 증착한 ZnO 박막은 391 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 있다는 것을 보여준다. 각각의 분위기로 열처리한 후 UV 발광 피크는 390 nm에서 380 nm까지 단파장 영역으로 이동하였고 불순물 발광의 강도는 열처리 분위기에 관계없이 모두 감소하였다. 그러나 질소 분위기에서 열처리한 ZnO 박막은 대기와 수증기 분위기에서 열처리한 박막보다 여전히 큰 불순물 발광을 가진다. 또한 대기에서는 불순물 발광이 약간 남아있지만 수증기 분위기에서는 불순물 발광이 존재하지 않는다. 이러한 결과는 증착한 ZnO 박막의 불순물 발광은 산소 공공이나 전위 (dislocation)과 같은 구조적 결함으로 인해 발생하는 것이며 각각의 분위기로 열처리한 후 아일랜드의 재성장으로 인해 구조적 결함이 줄어들고 ZnO 박막의 결정성이 향상되었으며 이로 인해 불순물 발광이 감소하였지만 질소 분위기에서는 산소 공공으로 인한 510 nm 근처의 불순물 발광이 아직 존재한다는 것을 설명해준다. 이러한 불순물 발광을 제거하기 위해 우리는 많은 양의 산소 소스를 이용해 보았으나 이로 인해 610 nm 근처의 다른 불순물 발광이 발생하며 이것은 ZnO 박막 내에 많은 양의 산소가 공급되면 침입형 산소 (oxygen interstitial, O<sub>i</sub>), 반자리(antisite) 결함 (O<sub>Zn</sub>) 등의 결함이 생겨나는 것으로 보인다. 특히 본 연구에서는 760 torr 수증기 분위기, 800-900 °C의 온도범위에서 열처리한 ZnO 박막이 가장 좋은 구조적, 광학적 특성을 나타내었다.

#### 4. 결론

Si(111) 기판 위에 상온에서 증착된 ZnO 박막의 열처리 분위기에 따른 구조적, 광학적 특성을 연구하였다. 스퍼터링 방법을 이용하여 ZnO 박막을 약 100 nm의 두께로 증착하고 열산화로에서 질소, 대

기, 수증기의 분위기로 800 °C의 온도에서 2시간 동안 열처리하였다. ZnO 박막의 AFM, XRD, PL, 그리고 Auger를 측정해 본 결과, 고온에서의 열처리로 인해 결정성과 광학적 특성이 향상되었다. 고온에서의 열처리가 불순물 발광을 다소 감소시키지만 불순물 발광을 완전히 제거하기 위해서는 산소 농도가 적절히 조절되어야 하며 우리의 결과에서는 특히 수증기 분위기에서 열처리하였을 때 가장 좋은 구조적, 광학적 특성을 나타내었다.

### 참고 문헌

- [1] B. J. Kim and N. H. Cho, "기판 온도 및 스퍼터 가스에 따른 ZnO 박막의 우선배향성, 화학조성, 물리적 특성변화", J. Korean Ceramic Soc., Vol. 34, No. 12, p. 1227, 1997.
- [2] M. A. L. John, S. Fujita, W. H. Rowland, W. C. Hughes, J. W. Cook, and J. F. Schetzina, "MBE growth and properties of ZnO on sapphire and SiC substrates", J. Electronic Materials, Vol. 25, No. 5, p. 855, 1996.
- [3] E. S. Shim, H. S. Kang, S. S. Pang, J. S. Kang, I. Yun, and S. Y. Lee, "Annealing effect on the structural and optical properties of ZnO thin film on InP", Materials Science and Engineering, Vol. B102, p. 366, 2003.
- [4] X. Yang, G. Du, X. Wang, J. Wang, B. Liu, Y. Zhang, D. Liu, D. Liu, H. C. Ong, and S. Yang, "Effect of post-thermal annealing on properties of ZnO thin film grown on c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by MOCVD", J. Cryst. Growth, Vol. 252, p. 275, 2003.
- [5] J. Wang, G. Du, Y. Zhang, B. Zhao, X. Yang, and D. Liu, "Luminescence properties of ZnO films annealed in growth ambient and oxygen", J. Cryst. Growth, Vol. 263, p. 263, 2004.
- [6] T. W. Kim, K. H. Lee, H. S. Lee, J. Y. Lee, S. G. Kang, D. W. Kim, and W. J. Cho, "Effect of thermal annealing on the surface and the microstructural properties of ZnO thin films grown on p-Si (100) substrates", J. Cryst. Growth, Vol. 262, p. 72, 2004.
- [7] B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffractions(Addison-Wesley, Reading, MA), p. 102, 1978.
- [8] S. Bethke, H. Pan, and B. W. Wesseis, "Luminescence of heteroepitaxial zinc oxide", Appl. Phys. Lett., Vol. 52, No. 2, p. 138, 1988.
- [9] 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.
- [10] 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.