

# ZnO 성장을 위한 Atomic Layer Deposition법에서 공정온도가 박막의 구조적 및 광학적 특성에 미치는 영향

임종민 · 이종무<sup>†</sup>  
인하대학교 신소재공학부

## Effects of Substrate Temperature on the Microstructure and Photoluminescence Properties of ZnO Thin Films by Atomic Layer Deposition

Jongmin Lim and Chongmu Lee<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering, Inha University

(2005년 8월 10일 받음, 2005년 10월 27일 최종수정본 받음)

**Abstract** Atomic layer deposition (ALD) is a very promising deposition technique for ZnO thin films. However, there have been very few reports on ZnO grown by ALD. Effects of substrate temperature in both ALD and post annealing on the microstructure and PL properties of ZnO thin films were investigated using X-ray diffraction, photoluminescence, and scanning electron microscopy. The temperature window of ALD is found to be between 130-180°C. The growth rate of ZnO thin film increases as the substrate temperature increases in the temperature range except the temperature window. The crystal quality depends most strongly on the substrate temperature among all the growth parameters of ALD. The crystallinity of the film is improved by increasing the growth time per ALD cycle or doing post-annealing treatment. The grain size of the film tends to increase and the grain shape tends to change from a worm-like longish shape to a round one as the annealing temperature increases from 600°C to 1,000°C.

**Key words** ZnO thin films, atomic layer deposition, substrate temperature microstructure, photoluminescence.

### 1. 서 론

ZnO는 wide energy band gap (3.37 eV)을 가지므로 광전소자로 유력한 화합물반도체로서 단파장대의 발광 특성을 가진다.<sup>1)</sup> 그 외에 자외선 검출기, 바리스터, 가스 센서, 투명전도막 등 여러 가지 용도로도 사용된다. ZnO 박막은 대부분의 응용분야에서 고품위의 결정성이 요구되어지며 따라서 chemical vapor deposition (CVD), metal organic CVD (MOCVD), sputtering, molecular beam epitaxy (MBE), MOMBE, pulsed laser deposition (PLD) 등 여러 가지 증착기술을 이용한 고품위 박막증착법이 연구되어왔다.<sup>2)</sup>

한편 atomic layer deposition (ALD)은 매우 정확하고 간단한 두께제어, 넓은 면적의 균일증착 등의 장점을 가지고 있으므로 반도체 박막의 증착에 있어서 매우 유망한 증착법이다. ALD법은 화합물 반도체의 단결정 성장에 널리 쓰이고 있으나 ZnC 박막에 적용되는 경우는 아주 적으며 현재까지 ALD법으로 성장된 ZnO 박막이 공

정변수에 의해 어떠한 영향을 받는지는 거의 보고되지 않았다.<sup>3-6)</sup> 본 연구에서는 ALD법을 이용한 ZnO 박막 증착시 기판과 후열처리 온도가 ZnO 박막의 미세구조, 결정성 및 발광특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

### 2. 실험 방법

ZnO 박막을 사파이어 (001) 기판 위에 ALD법으로 성장시켰다. Diethylzinc (DEZn)와 H<sub>2</sub>O를 각각 Zn와 산소의 소스로 사용하였으며 독립된 노즐을 통해 순차적으로 챔버에 공급하였다. DEZn과 H<sub>2</sub>O의 펄스시간(pulse time)은 각각 0.15초와 0.2초였으며 퍼지시간(purge time)은 2초였다. 기판온도는 100-250°C로 변화시켰고 퍼지가스로는 질소를 사용하였다. ZnO 시편은 170°C에서 성장되어 산소분위기에서 각각 600, 800 및 1000°C로 열처리되었다. 자세한 공정 변수는 Table 1에 나타내었다. ZnO 박막의 구조적 특성과 광학적 특성을 관찰하기 위하여 X-ray diffraction (XRD)와 photoluminescence (PL) 분석, 그리고 scanning electron microscope (SEM) 측정을 수행하였다.

<sup>†</sup>E-Mail : cmlee@inha.ac.kr

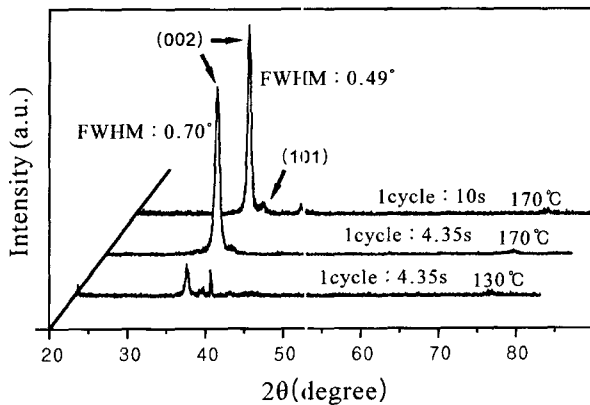
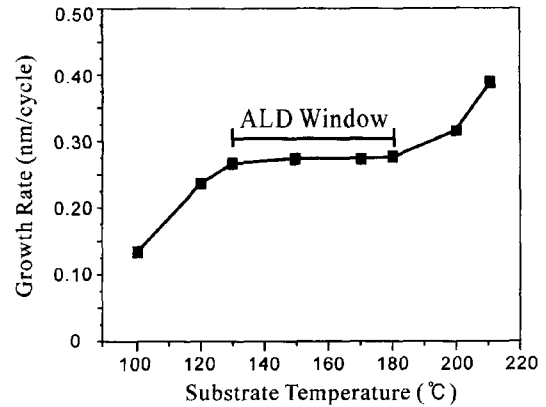
**Table 1.** Standard ALD process parameters for ZnO thin films

Parameter	Condition
Source	Diethylzinc (DEZn)
Oxidant	H <sub>2</sub> O (D.I. Water)
Process pressure	0.3~0.5 torr
Substrate	Sapphire (0001)
Substrate temperature	100-250°C
Post annealing temperature	400, 600, 800, 1000°C
Reservoir temperature	10°C
Cycle sequence	DEZn/N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/N <sub>2</sub>
Source step time (sec)	0.1/2.0/2/2

### 3. 결과 및 고찰

XRD 분석을 통하여 증착온도에 따른 박막의 결정성 변화를 관찰하였다. 일반적으로 ALD법으로 ZnO 박막을 성장시킬 때 공정온도는 150°C 정도의 저온공정이므로 막의 결정성이 떨어진다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 기판온도가 높은 경우 (170°C)는 낮은 경우 (130°C)에 비하여 더 우수한 C축 우선배향성 ( $I_{002}/I_{101}$ )을 나타낸다. 또한 동일한 기판온도 170°C에서 증착된 시편의 경우에도 증착시간 (1사이클 당 시간)이 증가함에 따라 결정성이 더 향상되었다. 증착속도가 빠르거나 증착온도가 낮은 경우 비정질 박막이 형성된다. 이것은 증착속도가 빠르면 반응물질이 표면을 확산하기에 충분한 시간적 여유가 없고 증착온도가 낮으면 반응물질의 확산과 관련된 열적활성에너지가 낮아서 결정화가 되기 어려움을 의미한다. 그리고 as-grown 상태의 시편을 후열처리 하여 더욱 우수한 배향성을 얻을 수 있었으나 그 차이는 근소하였다.

우수한 품질의 ZnO 박막성장을 위해서는 ALD 공정이 원료물질의 충분한 공급과 충분한 퍼지에 의하여 이루어져야한다. 사이클당 증착두께는 원료물질의 공급 부족시 1 ML (mono layer)에 이르지 못하며, 퍼지 부족시 1 ML 이상이 된다. 예비실험을 통하여 적절한 원료 공

**Fig. 1.** XRD spectra for ZnO thin films.**Fig. 2.** Deposition rate of the ZnO film as a function of substrate temperature.

급 및 퍼지 조건을 구한 뒤 이 조건에서 기판온도를 변화시키며 증착율을 구하였다. 증착율은 단면의 SEM 사진으로부터 계산하였다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 전체적으로 증착율은 온도에 비례하여 증가한다. 130°C 이하에서는 기판 위에서 반응물질이 화학적 반응을 일으키는데 필요한 충분한 에너지를 얻지 못하기 때문에 막 성장이 늦게 일어나면서 기판온도의 증가에 따라서 막증착율이 증가한다. ALD 공정의 특징은 ALD window라 불리는 온도구간이 존재하는 것이다. 이 온도구간에서는 막증착율이 기판온도에 독립적이며 단지 기판에서 반응물질의 saturation 여부에 의해 변화된다. 본 연구에서는 ALD window 영역이 130-180°C인 것으로 나타났다. 그러나 180°C 이상의 온도구간에서는 기판온도에 비례하여 막증착율이 증가한다. 다른 대부분의 연구자들은 ALD window이상의 온도에서 온도에 비례하여 막증착율이 감소했다고 보고한 바 있다.<sup>7,8)</sup> 180°C 이상의 고온에서 막증착율이 변화하는 것은 다음 두가지 원인에서이다. 첫째로 기판온도가 증가할수록 DEZn 전구체가 이종물질(oxygen)과의 표면반응을 통하여 사이클당 한 원자층만 형성되는 것이 아니고 동종물질간의 흡착을 통하여 한 사이클에 여러 원자층이 형성될 가능성이 커져 막증착율이 증가할 수 있고, 반대로 기판온도가 증가할수록 H<sub>2</sub>O 전구체가 열분해 되므로 막증착율이 감소할 수 있다. 그런데 본 연구에서는 DEZn에 비해 H<sub>2</sub>O의 공급을 의도적으로 과다하게 설정하였으므로 온도증가에 의한 H<sub>2</sub>O 열분해의 영향을 적게 받은 것으로 생각된다. Fig. 3은 ZnO 박막표면 SEM 사진이다. 130°C 이하의 온도에서는 결정립이 제대로 형성되지 않았으며, 130°C 이상에서 결정립은 벌레모양을 갖는 것으로 관찰되는데 이것은 반응물의 불완전한 열분해에 기인한 것으로 보인다.<sup>9)</sup>

고품질의 ZnO 박막을 얻기 위하여 170°C에서 증착된 ZnO 박막을 산소분위기에서 1시간 동안 열처리하였다.

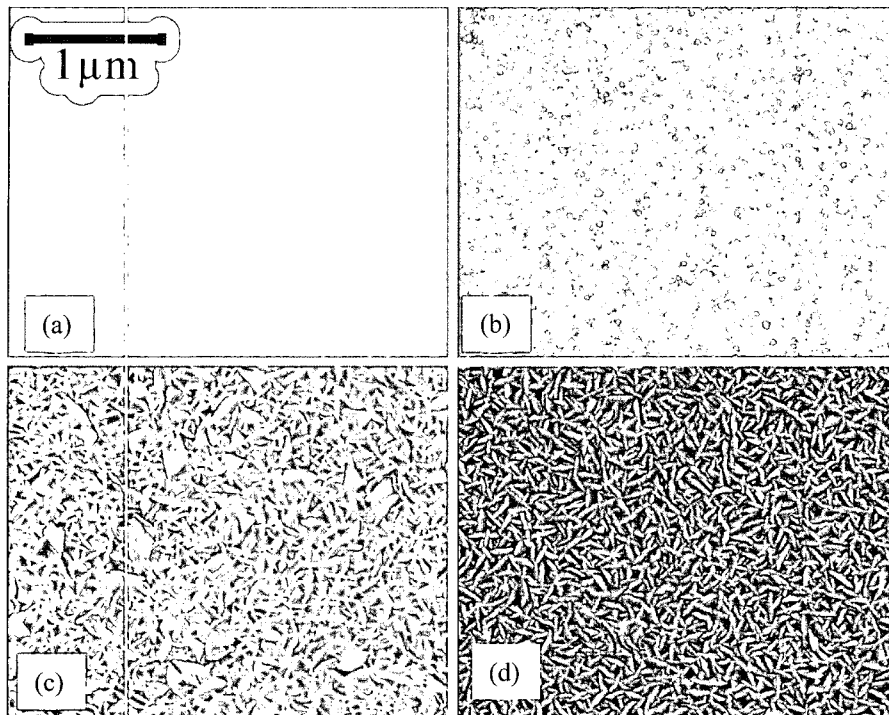


Fig. 3. Plane view SEM micrographs of ZnO thin films grown at different temperatures : (a) 100°C, (b) 130°C, (c) 150°C and (d) 250°C.

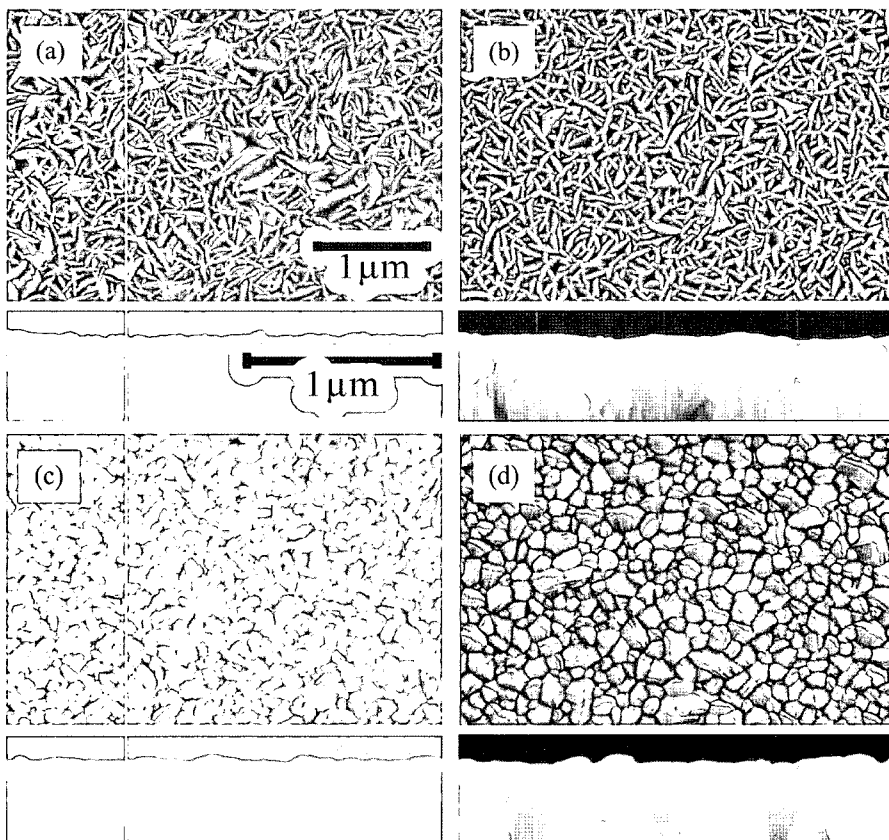


Fig. 4. SEM micrographs of ZnO thin films annealed at different temperatures in O<sub>2</sub> atmospheres : (a) as-grown, (b) 600°C, (c) 800°C and (d) 1000°C.

Fig. 4는 열처리 온도의 변화에 따른 ZnO 박막의 SEM 사진이다. 800°C 이상에서는 열처리 온도에 비례하여 결정립도가 증가하였다. 열처리에 의하여 원자들의 확산을 증가시켜서 결정립도가 증가되므로 그 결과 결정성이 향상된다.<sup>10)</sup> 후열처리에 따른 결정성의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 또한 ALD와 같은 저온공정의 경우 as-grown상태의 시편은 PL 특성이 나빠므로 고온 열처리는 필수적이다.<sup>11)</sup> Fig. 6은 열처리한 시편의 PL 분석 결과이다. 열처리하지 않은 시편과 400°C에서 열처리 한 시편에서의 ZnO 박막은 피크가 거의 나타나지 않은 것으로 보아 거의 발광하지 않은 것으로 판단되며 600°C 이상에서 비로소 발광특성이 나타난다. 600-1000°C의 온도 범위에서 열처리 온도가 증가할수록 UV emission의 강도가 증가하고 PL 피크의 반치폭이 감소하며 green band peak 또한 감소된다. 일반적으로 ZnO 박막을 열처리할 때 열처리 온도가 증가함에 따라 발광특성이 향상되는 것

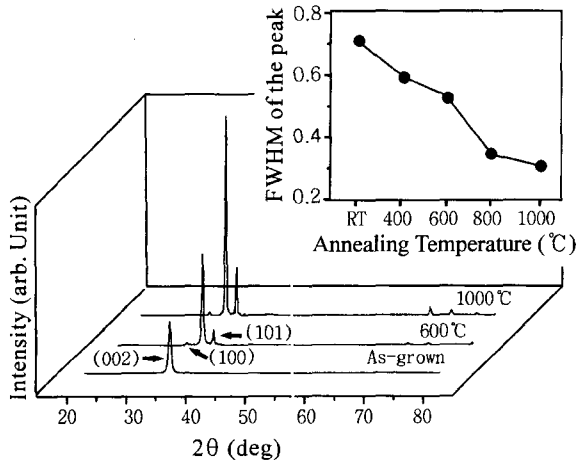


Fig. 5. XRD spectra and FWHM of the XRD (002) peak for ZnO thin films.

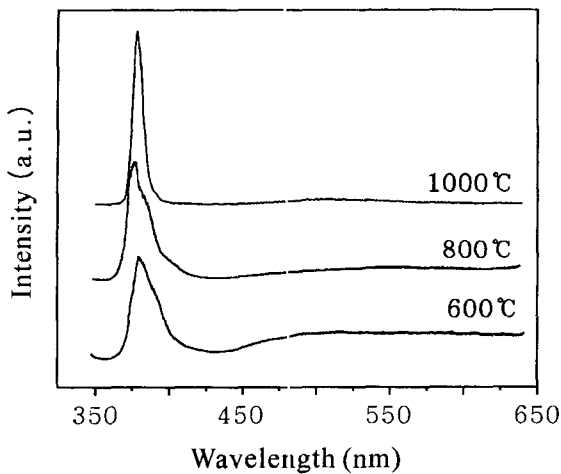


Fig. 6. PL spectra for annealed ZnO thin films.

으로 알려져 있으나 열처리 온도 800°C 이상에서는 발광특성이 오히려 악화되는 경우도 있는 것으로 보고되었다.<sup>12)</sup>

#### 4. 결 론

ZnO 박막을 성장시키기 위한 ALD법에서 기판온도는 매우 중요한 공정변수이다. 본 연구에서는 ALD법으로 ZnO 박막을 형성할 때 기판온도와 증착 후의 열처리 온도가 박막에 끼치는 효과에 관하여 조사하였다. ALD 공정에 적합한 ALD 공정온도 범위는 130-180°C인 것으로 나타났으며 그외의 온도구간에서는 기판온도가 증가함에 따라 증착율이 증가하였다. 결정성은 여러 가지 공정변수 중 기판온도의 영향을 가장 크게 받았으며, 기판온도가 증가할수록 결정성이 더 향상되는 경향을 나타내었다. 결정성은 증착시간 (cycle당 시간)을 늘리거나 후열처리를 통해서도 향상되었다. 130°C 이상의 온도에서 형성된 ZnO 박막은 벌레모양의 결정립을 가지며 후열처리에 의하여 결정립이 크게 성장하였다. ZnO ALD 공정은 저온공정이어서 as-grown 상태에서는 PL특성이 제대로 얻어지지 않기 때문에 후열처리 공정이 필수적인 것으로 판단되며 열처리 온도가 증가함에 따라 PL 특성이 더 향상되는 것으로 나타났다.

#### 참 고 문 헌

1. D.C. Reynolds, D. C. Look and B. Jogai, Solid State Commun., **99**, 873 (1996).
2. J. Narayan, K. Dovidenko, A. K. Sharma and S. Oktyabrsky, J. Appl. Phys., **84**, 2597 (1998).
3. B. Sang, A. Yamada and M. Kongai, Solar Energy Mater. Solar Cells, **49**, 19 (1977).
4. K. Saito, Y. Watanabe, K. Takahashi, T. Matsuzawa, B. Sang and M. Kongai, Solar Energy Mater. Solar Cells, **49**, 187 (1977).
5. J. Lim, K. Shin, H. W. Kim and C. Lee, Mater. Sci. Eng., **B 107**, 301 (2004).
6. J. Lim, K. Shin, H. W. Kim and C. Lee, Thin Solid Films, **475**, 256 (2005).
7. A. Yamada, B. Sang and M. Konagai, Appl. Surf. Sci., **112**, 216 (1997).
8. E. B. Yousfi, J. Fouache and D. Lincot, Appl. Surf. Sci., **153**, 223 (2000).
9. S. A. Studenikin, M. Cocivera, W. Kellner and H. Pascher, J. of luminescence, **91**, 223 (2000).
10. Q. P. Wang, D. H. Zhang, Z. Y. Xue and X. T. Hao, Appl. Surf. Sci., **201**, 123 (2002).
11. Y. Nakata, T. Okada and M. Maeda, Appl. Surf. Sci., **197-198**, 368 (2002).
12. X. Xu, C. Guo, Z. Qi, H. Liu, J. Xu, C. Shi, C. Chong, W. Huang, Y. Zhou and C. Xu, Chem. Phys. Lett., **364**, 57 (2002).