

다양한 산화물 기판 위에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 성장된 ZnO 박막의 특성 비교

Comparison on Properties of ZnO Thin Films Grown by RF Magnetron Sputtering on Various Oxide Substrates

이재욱¹, 정철원², 한석규², 최준호², 홍순구^{2,a}, 조형균³, 송정훈⁴, 이정용¹

(Jae Wook Lee¹, Chul Won Jung², Seok Kyu Han², Jun-Ho Cho², Soon-Ku Hong^{2,a}, Hyung Koun Cho³, Jung Hoon Song⁴, and Jeong Yong Lee¹)

Abstract

ZnO thin films are grown on five kinds of oxide substrates including c-Al₂O₃(0001), r-Al₂O₃(01-12), MgO(100), MgO(111), NdGaO₃(110) by rf magnetron sputtering and effects substrate types on properties of ZnO thin films are investigated. In order to compare the substrate effects one growth condition is selected and all the films are grown by the same growth condition. Structural and optical properties of the ZnO films are different depending on the substrates although the films are not epitaxial but polycrystalline. The ZnO film grown on NdGaO₃(100) substrate shows the best overall properties among the films grown on substrates investigated in this study.

Key Words : Oxide substrate, ZnO film, RF magnetron sputtering

1. 서론

산화아연(ZnO)은 투명전도체, 태양전지, 센서, 광촉매와 같은 다양한 분야에의 응용성으로 많은 연구가 진행되어 왔다. 특히 ZnO는 GaN와 마찬가지로 wurtzite 결정구조를 지니며 상온에서 3.37 eV의 밴드갭 에너지를 가지고 엑시톤 결합에너지가 60 meV로 단파장 영역에서의 발광소자 및 레이저 다이오드 등의 응용가능성으로 각광받고 있는 화합물 반도체이다[1]. ZnO는 일반적으로 sputtering[2], chemical vapor deposition[3], pulsed laser deposition[4], molecular beam epitaxy[5] 등의 다양

한 방법으로 성장이 가능하며 이들 중 sputtering 방법은 비교적 간단하면서 대면적 성장이 가능하므로 높은 양산성을 얻을 수 있는 장점이 있다. 그러나 sputtering 방법으로 ZnO 박막을 실리콘 기판 위에 성장시킬 경우 ZnO와 실리콘의 격자상수 차이로 인해 고품질의 ZnO 박막을 얻을 수 없을 뿐만 아니라 ZnO와 실리콘의 계면 부분에 비정질의 실리콘 산화막이 생기므로 실리콘 기판 위에 ZnO를 바로 성장시키는 것은 매우 어려운 실정이다. 이는 ZnO가 산화 분위기에서 성장될 때, SiO₂의 생성엔탈피($\Delta H_{SiO_2} = -910.7$ kJ/mol)가 ZnO의 생성엔탈피($\Delta H_{ZnO} = -350.5$ kJ/mol)보다 훨씬 작은 값을 가지므로 ZnO보다는 SiO₂가 먼저 생성되는 것이 열역학적으로 바람직하기 때문이다[6]. 따라서 최근에는 ZnO와 실리콘의 격자상수 차이 및 실리콘 산화막의 생성을 피하기 위해서 Al₂O₃[7], LiTaO₃[8], ScAlMgO₄[9]와 같은 다양한 산화물 기판 위에 ZnO를 성장시킨 연구결과가 보고되고 있다.

본 논문에서는 Al₂O₃, MgO, NdGaO₃ 산화물 기판 위에 ZnO 박막을 RF 마그네트론 스퍼터링 방

1. 한국과학기술원 신소재공학과 (대전시 유성구 구성동 373-1)
2. 충남대학교 재료공학과
3. 성균관대학교 신소재공학부
4. 공주대학교 물리학과
a. Corresponding Author : soonku@cnu.ac.kr
접수일자 : 2006. 11. 20
1차 심사 : 2007. 2. 23
심사완료 : 2007. 3. 12

법으로 동일한 성장조건으로 성장시켜 기판의 종류에 따른 ZnO 박막의 표면형상 및 성장 거동, 광특성을 고찰하여 기판의 차이가 스퍼터링 방법으로 성장되는 ZnO 박막의 물성에 영향을 주는지를 알아보고자 하였다.

2. 실험

ZnO 박막을 RF 마그네트론 스퍼터링 방식으로 다양한 산화물 기판 위에 증착하였다. 본 실험에 사용된 기판은 c-Al₂O₃(0001), r-Al₂O₃(01-12), MgO(100), MgO(111), NdGaO₃(110) 5종류이고 트리클로로에틸렌, 아세톤, 메탄올, 증류수 순으로 초음파 세척을 하였다. 이렇게 세척된 기판을 챔버에 넣은 후 600 °C에서 30 분간 열적 세정을 실시하였다. ZnO 성장에 사용된 타겟은 99.999 % 순도의 4인치 ZnO 타겟이며, 챔버의 기본 압력은 5x10⁻⁶ Torr였고 산소와 아르곤 가스를 유입했을 때의 반응 압력은 1~2x10⁻³ Torr였다. ZnO 박막을 성장하기 전 50 W의 RF power로 30 분간 예비 스퍼터링을 수행하였다. ZnO 버퍼층은 산소 분위기 하의 400 °C에서 약 30 nm 성장시켰으며, 버퍼층 위에 ZnO 박막을 성장하기 전 질소 분위기 하의 600 °C에서 15 분간 버퍼층의 열처리를 수행하였다. 전체 ZnO 박막의 두께는 약 300 nm로 일정하게 하였으며, ZnO 버퍼층 위에 성장되는 270 nm 두께의 ZnO 박막은 모두 산소 분위기 하의 600 °C에서 성장시켰다. 이러한 성장 조건은 앞선 연구를 참고삼아 결정하였다[10].

이렇게 성장된 시료는 주사전자현미경(SEM: Philips FE-SEM XL30s)과 원자력간현미경(AFM: PSIA XE-100)을 이용하여 표면형상 및 표면거칠기를 관찰하였으며, XRD θ -2 θ 측정을 통해 박막의 구조특성을 평가하였다. 또한 광특성을 분석하기 위해 325 nm의 파장을 가지는 헬륨-카드뮴 레이저를 이용해 저온에서(12 K) photoluminescence(PL) 측정을 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 다양한 산화물 기판 위에 성장된 ZnO 박막의 주사전자현미경 사진이다. 그림에서 보듯이 c-Al₂O₃, r-Al₂O₃, MgO(100), MgO(111) 기판 위에 성장된 ZnO 박막의 경우 거의 동일한 표면형상을 보여주나 결정립의 크기에는 다소 차이가

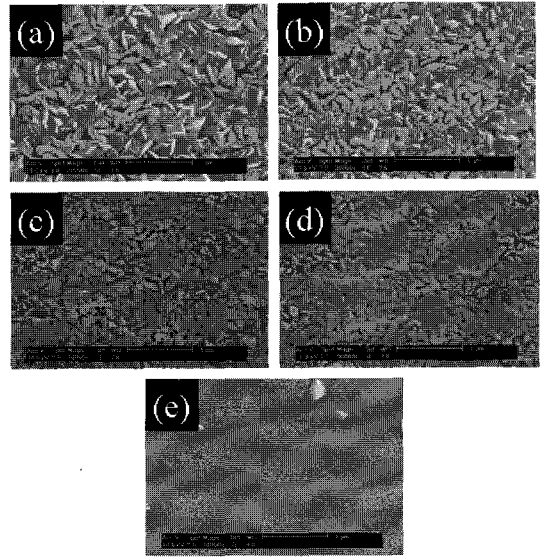


그림 1. 산화물 기판 위에 성장된 ZnO 박막의 주사전자현미경 사진. (a) c-Al₂O₃ 기판 위, (b) r-Al₂O₃ 기판 위, (c) MgO(100) 기판 위, (d) MgO(111) 기판 위, (e) NdGaO₃(110) 기판 위.

Fig. 1. SEM images of ZnO films grown on oxide substrates. (a) on c-Al₂O₃ substrate, (b) on r-Al₂O₃ substrate, (c) on MgO(100) substrate, (d) on MgO(111) substrate, (e) on NdGaO₃(110) substrate.

있음을 알 수 있다. 그러나 NdGaO₃(110) 기판 위에 성장된 ZnO 박막의 경우 결정립의 형상 및 크기가 다른 기판 위에 성장된 ZnO 박막과는 큰 차이를 보여줌을 알 수 있다. 특히 전반적으로 매우 작은 결정립을 가지나 그 위에 매우 큰 결정이 존재하였으며 이는 2차 결정성장의 원인으로 생각된다. 이와 같이 기판에 따라 ZnO 박막의 표면형상 및 결정립의 크기에 차이가 생기는 이유는 사용된 기판의 표면상태, 결정구조 및 격자상수가 서로 다르기 때문에 ZnO 박막 성장 초기의 핵생성 및 결정성장 거동에 차이를 보이기 때문인 것으로 생각된다.

그림 2는 산화물 기판의 종류에 따른 ZnO 박막의 3 μ m \times 3 μ m 영역의 root mean square(RMS) 값을 원자력간현미경으로 구한 것이다. 그래프에서 보듯이 NdGaO₃(110) 기판 위에 성장된 ZnO 박막의 표면거칠기가 가장 작고, MgO 기판 위에 성장된 ZnO 박막의 경우 MgO 기판의 방향에 상관

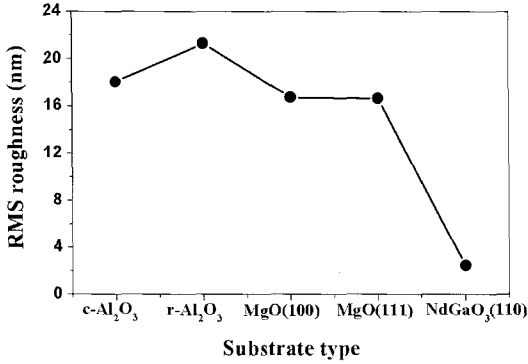


그림 2. 산화물 기판의 종류에 따른 ZnO 박막의 root mean square(RMS) 거칠기.

Fig. 2. Root mean square(RMS) roughness of ZnO films as a function of oxide substrate types.

없이 거의 동일한 표면거칠기를 가짐을 알 수 있다. 표면거칠기에서 나타난 이러한 경향성은 주사전자현미경사진에서 나타난 경향성과 일치하였다.

그림 3의 (a)는 다양한 산화물 기판 위에 성장된 ZnO 박막의 XRD θ - 2θ 스캔 결과이다. 기판에서 나타나는 주된 피크에 대해서는 지수를 매겼으며, 그 외에 *로 표시된 피크는 기판과 관련된 피크이거나 지수를 매길 수 없는 미지의 피크이다. 모든 ZnO 박막에서 산화물 기판의 종류에 상관없이 (0002)ZnO 회절피크만 관찰되었으며 이는 증착된 ZnO 박막이 c-축으로 우선배향성을 가지고 있음을 의미한다[11]. 그림 3의 (b)는 (0002)ZnO 회절 피크의 상대적인 세기와 피크의 위치를 나타낸 것이다. NdGaO₃(110) 기판 위에 성장된 ZnO 박막의 (0002)ZnO 회절 피크의 세기가 가장 강했으며, MgO 기판 위에 성장된 ZnO 박막의 경우 기판의 방향에 상관없이 (0002)ZnO 회절 피크가 상당히 약하게 관찰되는 것으로 보아 ZnO 박막의 c-축으로의 우선배향성은 NdGaO₃(110) 기판 위에 성장된 ZnO 박막이 가장 좋고 MgO 기판 위에 성장된 ZnO 박막의 c-축으로의 우선배향성은 상당히 나쁜 것으로 판단된다. 또한 ZnO 박막 성장에 사용된 기판의 종류에 따라 (0002)ZnO 회절 피크의 위치에도 조금씩 차이가 있음을 알 수 있는데 이는 기판의 종류에 따라 결정구조와 격자상수가 다르므로 ZnO 박막 성장시에 기판의 격자상수와 ZnO의 격자상수의 차이로 인해 ZnO 박막에 인가되는 응력이 기판의 종류에 따라 달라지기 때문인 것으로 생각된다.

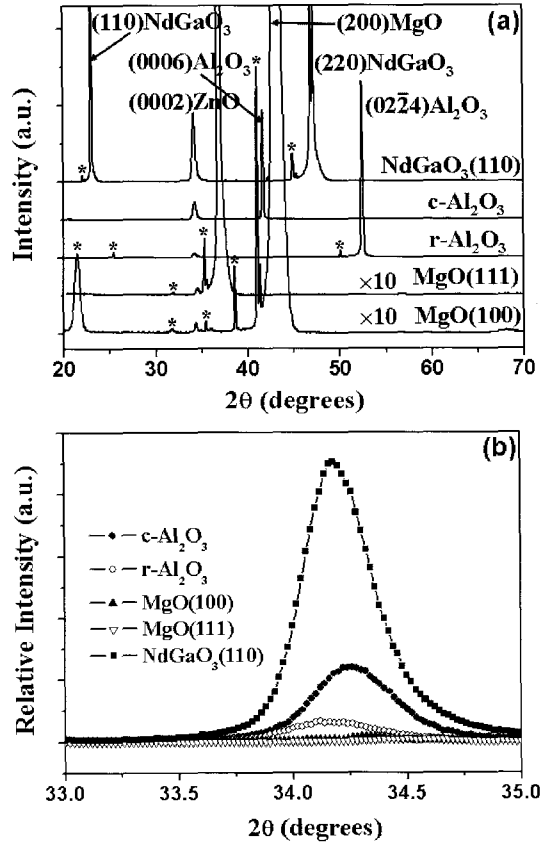


그림 3. 산화물 기판 위에 성장된 ZnO 박막의 XRD 결과 (a) θ - 2θ 스캔, (b) (0002)ZnO 피크의 상대적인 세기.

Fig. 3. XRD results of ZnO films grown on oxide substrates. (a) θ - 2θ scans, (b) relative intensity of (0002)ZnO peaks.

그림 4는 성장된 ZnO 박막의 저온(12 K) PL 결과이다. 모든 ZnO 박막에서 3.35 eV 근방의 엑시톤 관련 피크와 2.4 eV 근방의 깊은 준위 발광 피크가 관찰되나 저온에서도 피크가 넓고 세기가 약한 것으로 보아 전체적으로 ZnO 박막의 광특성은 좋지 않은 것으로 판단된다. 그리고 모든 ZnO 박막에 있어서 엑시톤 관련 피크들의 위치는 대체로 변화가 없었다. 그림 4의 PL 결과에서 주목할 점은 2.99~3.05 eV에 해당하는 피크가 주로 관측된다는 사실이다. 이는 기존에 보고된 3.3 eV 이상에서 나타나는 엑시톤 관련 피크[12,13]나 3.2 eV 근처에서 관찰되는 도너-억셉터 천이 관련 피크[13,14]는 아니고 다른 불순물이나 공공과 같은

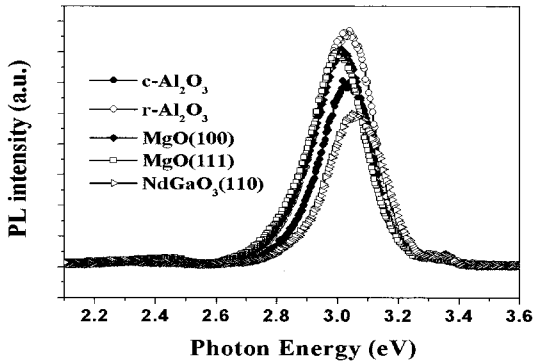


그림 4. 산화물 기판 위에 성장된 ZnO 박막의 저온(12 K) PL 스펙트라.

Fig. 4. Low-temperature(12 K) PL spectra of ZnO films grown on oxide substrates.

결합과 관련된 피크일 가능성이 높다. 실제로 ZnO 박막 성장에 사용된 기판은 다르나 RF 마그네트론 스퍼터링 법으로 성장된 ZnO 박막의 PL 결과에서 3.05~3.09 eV에 해당하는 피크가 관찰되었다는 연구 결과가 있는데[15,16] 이는 공공(vacancy)이나 침입형 불순물과 같은 점결함의 높은 밀도와 관련이 있는 것으로 생각되어지고 있다. 그림 4의 PL 결과를 보면 기판의 종류에 따라 3.0 eV 근방에서 주로 관측되는 피크의 위치 및 세기가 조금씩 변하는데 이는 내부 전기장 분포의 변화로 보이지는 않고 박막 성장에 사용된 기판의 종류에 따라 ZnO 박막 내에 존재하는 깊은 준위 불순물이나 구조적 결함의 조성과 분포가 변했기 때문인 것으로 생각된다. 본 실험에서 나타난 PL 피크의 위치는 기존에 보고된 PL 피크의 위치와 다르나 이는 본 실험에서 성장된 ZnO 박막의 고유 특성으로 생각되며 피크의 원인은 규명하지 못하였다.

전반적인 PL 강도는 기판의 종류에 따라 큰 차이는 나지 않았으나 r-Al₂O₃(01-12)의 경우가 가장 강하였고 NdGaO₃(110)의 경우가 가장 약하여 구조특성과 광특성의 경향성이 일치하지는 않았다.

4. 결론

다양한 산화물 기판 위에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 성장시킨 ZnO 박막의 표면형상 및 표면거칠기, 구조특성, 광특성을 분석하였다. 기판의 종류에 따라 동일한 성장조건으로 성장된 ZnO 박막은 기판의 종류에 상관없이 c-축으로 우선배향성을 가지고 성장되었으나 단결정 에피박막 성

장기법이 아닌 스퍼터링 방법으로 다결정 박막을 성장하였음에도 결정립 크기 및 표면형상, 광특성 등은 차이를 보였다. 구조특성, 광특성을 종합해 볼 때 NdGaO₃(110) 기판위에 성장한 ZnO 박막의 경우가 특성이 제일 좋은 것으로 판단된다. 다결정 박막을 성장하였음에도 단결정 박막 성장시 미스핏이 가장 작은 기판인 NdGaO₃(110)이[17] 상대적으로 다른 기판에 비하여 우수한 특성을 보인다는 것은 다결정 박막 성장에 있어서도 격자간의 미스핏이 영향을 줄 수 있음을 의미하는 것으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 학술진흥재단의 지원(KRF-2004-002-C00089)에 의하여 연구되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] P. Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, 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] H. Yamamoto, N. Saiga, and K. Nishimori, "ZnO thin films deposited on various LiNbO₃ substrates by RF-sputtering", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 169-170, p. 517, 2001.
- [3] M. Purica, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, and R. Gavrila, "Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD)", *Thin Solid Films*, Vol. 403-404, p. 485, 2002.
- [4] J. L. Zhao, X. M. Li, J. M. Bian, W. D. Yu, and X. D. Gao, "Structural, optical and electrical properties of ZnO films grown by pulsed laser deposition (PLD)", *J. Cryst. Growth*, Vol. 276, No. 3-4, p. 507, 2005.
- [5] S. K. Hong, Y. Chen, H. J. Ko, H. Wenisch, T. Hanada, and T. Yao, "ZnO and related materials: Plasma-assisted molecular beam epitaxial growth, characterization, and application", *J. Electron. Mater.*, Vol. 30, No. 6, p. 647, 2001.

- [6] A. Nahhas, H. K. Kim, and J. Blachere, "Epitaxial growth of ZnO films on Si substrates using an epitaxial GaN buffer", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78, No. 11, p. 1511, 2001.
- [7] K. K. Kim, J. J. Song, H. J. Jung, W. K. Choi, S. J. Park, J. H. Song, and J. Y. Lee, "Photoluminescence and heteroepitaxy of ZnO on sapphire substrate (0001) grown by rf magnetron sputtering", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 18, No. 6, p. 2864, 2000.
- [8] S. H. Lim and D. Shindo, "Defects and interfaces in an epitaxial ZnO/LiTaO₃ heterostructure", *J. Appl. Phys.*, Vol. 88, No. 9, p. 5107, 2000.
- [9] A. Ohtomo, K. Tamura, K. Saikusa, K. Takahashi, T. Makino, Y. Segawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki, "Single crystalline ZnO films grown on lattice-matched ScAlMgO₄(0001) substrates", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, No. 17, p. 2635, 1999.
- [10] T. E. Park, H. K. Cho, B. H. Kong, and S. K. Hong, "Effects of the gas atmosphere of ZnO buffer layers in the ZnO films grown on Si substrates by RF magnetron sputtering", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 18, No. 7, p. 656, 2005.
- [11] S. Y. Chu, T. Y. Chen, and W. Water, "Deposition of preferred-orientation ZnO films on the ceramic substrates and its application for surface acoustic wave filters", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 22, No. 4, p. 1087, 2004.
- [12] A. Yamamoto, K. Miyajima, T. Goto, H. J. Ko, and T. Yao, "Bound biexciton photoluminescence in ZnO epitaxial thin films", *Phys. Status Solidi B*, Vol. 229, No. 2, p. 871, 2002.
- [13] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, and A. V. Rodina, "Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO", *Phys. Status Solidi B*, Vol. 241, No. 2, p. 231, 2004.
- [14] G. Xiong, K. B. Ucer, R. T. Williams, J. Lee, D. Bhattacharyya, J. Metson, and P. Evans "Donor-acceptor pair luminescence of nitrogen-implanted ZnO single crystal", *J. Appl. Phys.*, Vol. 97, No. 4, p. 043528, 2005.
- [15] S. H. Jeong, B. S. Kim, and B. T. Lee, "Photoluminescence dependence of ZnO films grown on Si(100) by radio-frequency magnetron sputtering on the growth ambient", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, No. 16, p. 2625, 2003.
- [16] B. Kumar, H. Gong, S. Vicknesh, S. J. Chua, and S. Tripathy, "Luminescence properties of ZnO layers grown on Si-on-insulator substrates", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 89, No. 14, p. 141901, 2006.
- [17] H. Takahashi, J. Ohta, H. Fujioka, and M. Oshima, "Growth of GaN on NdGaO₃ substrates by pulsed laser deposition", *Thin Solid Films*, Vol. 407, No. 1-2, p. 114, 2002.