

# 펄스레이저 증착법에 의한 polyethersulfone 기판상의 ZnO박막의 특성

논문

59-1-19

## The characteristics of ZnO Thin film on PES substrate by pulsed laser deposition

최영진\* · 이천†

(Young-jin Choi · Cheon Lee)

**Abstract** - In this study, ZnO films have been grown on PES(polyethersulfone) substrate by PLD(pulsed laser deposition) and characterized as a change of laser density and substrate temperature. Growing conditions were changed with substrate temperatures ranging from 50 to 200°C and laser densities ranging from 0.2~0.4 J/cm<sup>2</sup>. Optical and structural properties were measured by XRD, SEM, AFM, PL measurement.

**Key Words** : PLD, ZnO, PES,

### 1. 서론

ZnO박막은 II-VI족의 화합물 반도체로서 hexagonal wurtzite구조를 가진다.[1] ZnO는 여러 가지 유용한 광학적, 전기적 특성으로 인해 투명전도막[2], 발광소자[3, 4], 표면탄성파소자, 가스센서등 광범위한 분야에서 연구되고 있다.

발광소자로서 ZnO의 특징은 넓은 밴드갭(3.36eV)을 가지고 있기 때문에 자외선 영역의 레이저나 LED를 제작할 수 있는 재료이고[5], 또한 엑시톤 결합 에너지(60meV)가 크기 때문에 GaN(26meV)보다 발광 효율이 큰 장점이 있다.

ZnO박막의 제작에는 분자빔 에피택시 (molecular beam epitaxy), RF마그네트론 스퍼터링(RF magnetron sputtering), 화학기상증착법(chemical vapor deposition), sol-gel법, 펄스 레이저 증착법(pulse laser deposition)등 매우 다양한 방법이 사용되고 있다.

ZnO박막 성장은 사파이어, glass, Si등의 기판 상에서 주로 이루어져왔으나, flexible 디스플레이에 대한 관심이 커짐에 따라 폴리머 계열의 기판에서의 성장도 최근 연구되고 있다. 그러나 폴리머 기판들의 경우 현재 가장 많이 사용되고 있는 glass기판에 비해 매우 낮은 내열성과 내화학성으로 인해 고품질의 박막제작에 어려움을 겪고 있다.

본 논문에서는 PES (polyethersulfone)기판위에 ZnO 박막을 제작하였고, 레이저의 파워와 기판의 온도의 변화에 따른 ZnO 박막의 결정 구조적, 광학적 특성의 변화를 XRD, AFM, SEM, PL측정을 통해서 관찰하였다.

### 2. 실험

본 실험에서 사용된 ZnO 박막의 형성방법은 화학 조성비 특성이 우수하여 다성분 화합물박막성장기에 많이 사용되는 펄스 레이저 증착법을 사용하였다. 본 실험에 사용된 챔버의 초기 진공도는 확산펌프를 사용하여 10<sup>-5</sup> Torr까지 만들 수 있으며, 기판온도를 조절하기 위하여 저항가열히터를 사용하여 제어하였다. 레이저 원으로는 1064 nm의 기본파를 갖는 Nd:YAG 레이저의 4고조파( $\lambda = 266\text{nm}$ ) 성분을 사용하여 타겟에 조사하였다. 박막 증착을 위한 타겟으로는 지름 1 inch 순도 99.99 %의 ZnO 타겟을 사용하였고, 기판으로는 1cm x 1cm 크기의 PES (polyethersulfone)을 사용하였다. 타겟과 기판과의 거리는 4 cm이고, 증착동안에 레이저 펄스가 연속적으로 타겟의 새로운 면에 조사 되도록 하기 위하여 타겟 홀더를 회전하였다. 사용된 레이저 밀도는 0.2~0.4 J/cm<sup>2</sup> 이었다. 증착 전에 PES 기판은 이소프로필 알콜과 증류수 순으로 30초 동안 유기물을 제거하기 위해 초음파 세척을 한 후 질소가스로 건조 시켰다. 기판의 온도는 50°C ~ 200°C까지 변화시켰다. 본 논문에서는 펄스 레이저 증착법에 의해 증착 조건에 따라 나타나는 ZnO 박막의 결정 구조적, 광학적 특성을 분석한 후, XRD(X-선 회절법), AFM(원자 현미경), SEM(주사전자현미경)과 PL(Photo luminescence)측정기를 통하여 구조적, 광학적 특성을 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 레이저 밀도 0.3J/cm<sup>2</sup>고정시킨 후 기판온도를 변화시켜가며 측정한 XRD 패턴이다. 200°C미만의 온도에서는 사실상 (002)피크가 관측되지 않는다. 이는 산소와 아연이 1:1로 결합하기위한 충분한 열에너지가 기판에 공급이 되지 않기 때문으로 생각된다. 하지만 현재 개발되어있는

\* 준 회원 : 인하대 전기공학과 석사과정

† 교신저자, 정회원 : 인하대 전기공학과 정교수 · 공박

E-mail : chnlee@inha.ac.kr

접수일자 : 2009년 8월 24일

최종완료 : 2009년 9월 29일

폴리머 기판들의 대부분이 고온 공정을 적용할 수 없으므로 박막의 표면 처리 같은 추가적인 공정의 검토가 필요하다.

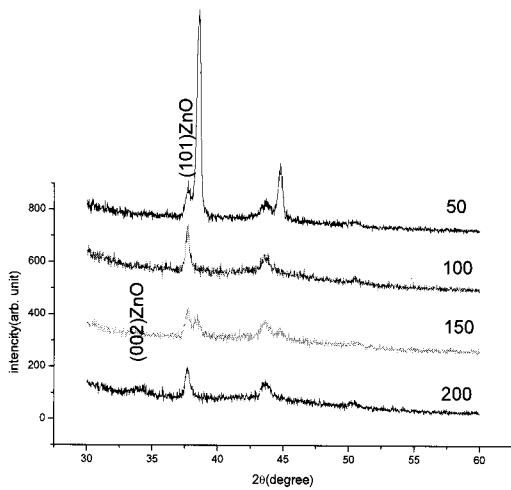


그림 1 레이저 밀도  $0.3\text{J}/\text{cm}^2$ 에서 증착된 ZnO박막의 기판온도에 따른 XRD 패턴  
 Fig. 1 XRD patterns of substrate temperature the ZnO thin film deposited at laser density  $0.3\text{J}/\text{cm}^2$

그림 2는 기판온도  $200^\circ\text{C}$ 로 고정시킨 상태에서 레이저의 밀도의 변화에 따른 ZnO 박막의 XRD 패턴이다. 레이저 밀도의 증가에 따라 ZnO의 (002)피크가 커지는 것을 볼 수 있다. (002)피크의 증가는 레이저 밀도의 증가에 따라 박막의 결정성이 향상되었다고 볼 수 있다. 이는 레이저 밀도의 증가에 따라 산소와 아연의 결합을 위한 에너지 공급이 증가되었기 때문으로 사료된다. (002)피크 근처에서 (101)피크가 관측되는 것은 성장된 박막이 많은 산소 결핍을 가지고 있다는 것을 암시하고, 박막의 결정성의 부족에 영향을 끼친다.

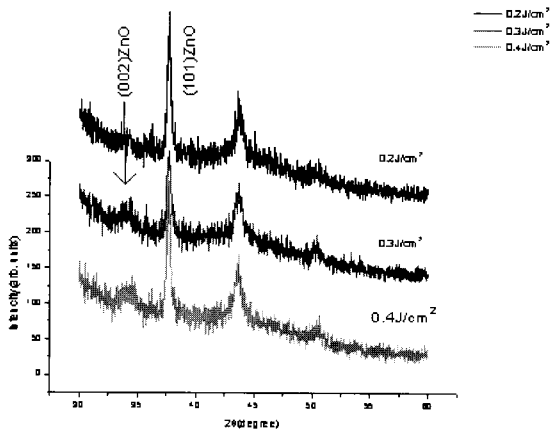


그림 2 기판온도  $200^\circ\text{C}$ 에서 증착된 ZnO박막의 레이저 밀도에 따른 XRD 패턴  
 Fig. 2 XRD patterns of laser density the ZnO thin film deposited at substrate temperature of  $200^\circ\text{C}$

그림 3은  $50^\circ\text{C}$ 와  $200^\circ\text{C}$ 에서 제작된 ZnO박막의 AFM이미지이다. 저온에서의 제작된 ZnO박막의 표면을 보면 ZnO의 결정 구조가 거의 보이지 않는 것을 알 수 있다. 이것은 ZnO박막이 결정화 되지 못하고 비정질박막으로 성장한 것을 보여준다. 고온에서 제작된 박막의 표면은 ZnO박막이 결정을 이루고 있는 것을 볼 수 있고, 이는 XRD패턴에서 박막의 결정성을 나타내는 (002)피크를 보여주는 것과 관련 지을 수 있다.

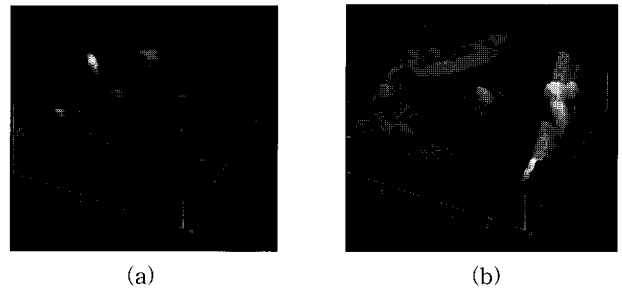


그림 3  $50^\circ\text{C}$ (a),  $200^\circ\text{C}$ (b)에서 증착된 ZnO박막의 AFM이미지  
 Fig. 3 AFM image of the ZnO thin film deposited at substrate temperature of  $50^\circ\text{C}$ (a),  $200^\circ\text{C}$ (b)

그림 4는 기판 온도  $200^\circ\text{C}$  레이저 밀도  $0.3\text{J}/\text{cm}^2$ 에서 증착한 ZnO박막의 SEM이미지이다. 박막의 표면이 매우 거칠고 산소와 아연이 결합하는데 필요한 산소의 결핍으로 다공성을 나타내고 있다. 이러한 결과는 XRD상의 (101)피크의 결과와도 잘 일치한다.

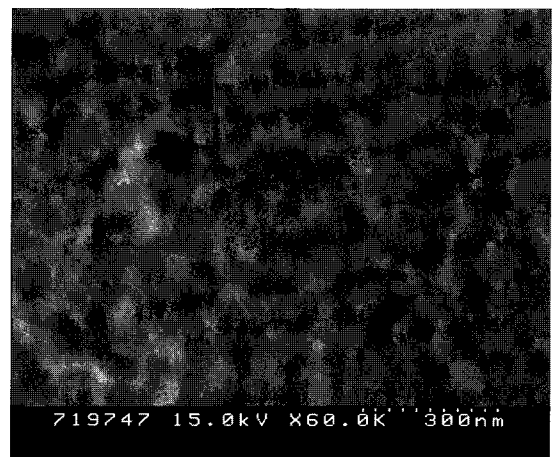


그림 4 기판온도  $200^\circ\text{C}$  레이저 밀도  $0.3\text{J}/\text{cm}^2$ 에서 증착된 ZnO박막의 SEM이미지  
 Fig. 4 SEM image of the ZnO thin film deposited at substrate temperature of  $200^\circ\text{C}$  and laser density  $0.3\text{J}/\text{cm}^2$

그림 5는 ZnO박막의 PL특성이다. 약  $380\text{nm}$  근처에서 UV 발광이 나타나는 것을 볼 수 있다. 약  $570\text{nm}$  부근에서 녹색 계열의 파장도 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이것은 산소 결핍에 의한 점결함에 의해 발생하는 것으로 여겨진다. 그림 1의 XRD 패턴상의 충분하지 못한 (002)피크는 ZnO박막의

결정성의 부족을 나타내고 이는 PL의 약함으로 나타내어진다. 이는 앞의 XRD 결과에서 (101)피크가 보이는 결과와 일치하는 것이다.

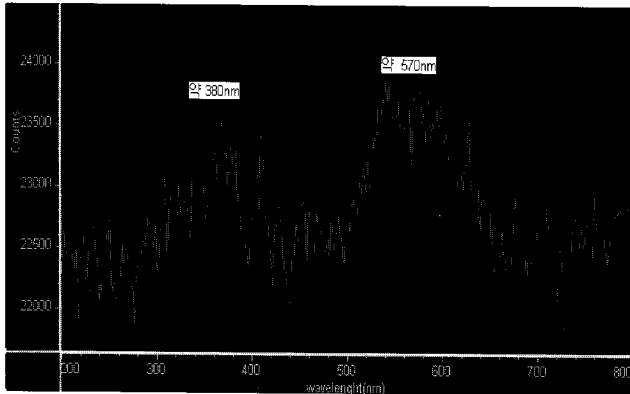


그림 5 기판온도 200°C 레이저 밀도 0.3J/cm<sup>2</sup>에서 증착된 ZnO박막의 PL특성

Fig. 5 PL spectra of the ZnO thin film deposited at substrate temperature of 200°C and laser density 0.3J/cm<sup>2</sup>

#### 4. 결 론

본 연구에서는 펄스 레이저 증착법을 이용하여 PES 기판 상에 ZnO 박막을 증착하였다. 저온에서 증착된 ZnO박막은 ZnO박막의 결정성을 보여주는 XRD의 (002)피크가 매우 약하고 산소와 아연의 화학적조성비가 맞지않는 것을 (101) 피크를 통해서 알 수 있다. 고온으로 올라갈수록 (002)피크의 크기가 증가하는 것은 산소와 아연의 결합을 위한 기판 에너지의 공급이 증가되었기 때문으로 볼 수 있다. 200°C에서 증착된 박막의 경우 레이저 밀도의 증가에 따라 XRD의 (002)피크가 증가되는 것을 볼 수 있는데, 이는 레이저 밀도의 증가에 따라 산소와 아연의 결합에 필요한 에너지를 어느 정도 보충해주기 때문으로 생각되며, PL 분석을 통해 UV영역과 녹색영역에서의 발광을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2009학년도 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

[1] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. Braz Fernandes, P. Vilarinho and R. Martins, "Effect of Different Dopant Elements on the Properties of ZnO Thin Films", Vacuum, Vol. 64, pp. 281-285, 2002.  
 [2] G. G. Valle, P. Hammer, S. H. Pulcinelli and C. V. Santilli, "Transparent and Conductive ZnO:Al Thin Films Prepared by Sol-Gel Dip-Coating", J. Euro. Ceram. Soc, Vol. 24, pp. 1009-1013, 2004.  
 [3] H. S. Kang, J. S. Kang, J. W. Kim and S. Y. Lee,

"Annealing Effect on the Property of Ultraviolet and Green Emissions of ZnO Thin Films", J. Appl. Phys, Vol. 95, No. 3, pp. 1246-1250, 2004.

[4] D. C. Reynolds, D. C. Look and B. Jogai, "Optical Pumped Ultraviolet Lasing from ZnO", Solid State Commun, Vol. 99, pp. 873-875, 1996.  
 [5] Norton DP, Heo YW, Ivill MP, Lp K, Pearton SJ, Chisholm MF, et al. "ZnO: growth, doping & processing", Mater Today, pp. 34-40, 2004.  
 [6] J. H. Lee, K. H. Ko and B. O. Park, "Electrical and Optical Properties of ZnO Transparent Conducting Films by the Sol-Gel Method", J. Cryst. Growth, Vol. 247, pp. 119-125, 2003.  
 [7] Y. Igasaki, T. Naito, K. Murakami and W. Tomoda, "The Effects of Deposition Conditions on the Structural Properties of ZnO Sputtered Films on Sapphire Substrates", Appl. Surf. Sci, Vol. 169-170, pp. 512-516, 2001.  
 [8] B. J. Jin, S. Im and S. Y. Lee, "Violet and UV Luminescence Emitted from ZnO Thin Films Grown on Sapphire by Pulsed Laser Deposition", Thin Solid Films, Vol. 366, pp. 107-110, 2000.  
 [9] K. Haga, T. Suzuki, Y. Kashiwaba, H. Watanabe, B. P. Zhang and Y. Segawa, "High-Quality ZnO Films Prepared on Si Wafers by Low-Pressure MO-CVD", Thin Solid Films, Vol. 433, pp. 131-134, 2003.  
 [10] K. Ogata, K. Sakurai, Sz. Fujita, Sg. Fujita and K. Matsushige, "Effects of Thermal Annealing of ZnO Layers Grown by MBE", J. Cryst. Growth, Vol. 214-215, pp. 312-315, 2000.

### 저 자 소 개



#### 최영진 (金載弘)

1983년 2월 22일생  
 2007년 2월 인하대 전기공학과 졸업  
 관심분야: 전자재료및디스플레이  
 현재 인하대 대학원 전기공학과 석사과정  
 Tel : 032-860-7400  
 Fax : 032-863-5822  
 E-mail : cyj1572@hanmail.net



#### 이천 (李天)

1960년 6월 11일  
 1982년 한양대 전기공학과 졸업  
 1985년 동 대학원 전기공학과 졸업(서사)  
 1992년 일본 오사카대 전기공학과 (박사)  
 현재 인하대학교 전기공학부 교수  
 관심분야 : 전자기소자응용 및 MEMS  
 Tel : 032-860-7400  
 Fax : 032-863-5822  
 E-mail : chnlee@inha.ac.kr