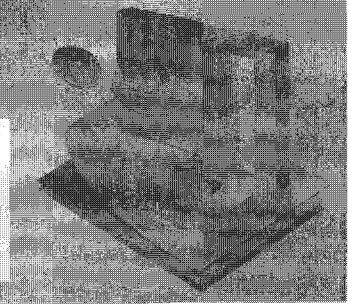


## LED 응용을 위한

## 산화이연 박막의 에피 성장 및 전망



홍순구 교수 (충남대학교 재료공학과), 한석규 박사과정 (충남대학교 신소재공학과)

## 1. 서론

청색 및 UV 발광소자 (LED : Light Emitting Diode, LD : Laser Diode) 및 이에 기반을 둔 백색광원 (White Lighting Source) 또는 백색 LED에 대한 연구는 국내·외에서 많은 연구가 진행되고 있으며 양산까지 되고 있다. 이러한 소자를 구성하는데 있어 핵심이 되는 소재는 현재 질화갈륨 (GaN) 기반 재료이다. GaN 기초 재료계의 경우 1992년 12월 일본 니치아화학의 수지 나카무라박사 (현 UC Santa Barbara 대학 교수)가 Double Heterojunction LED 제조에 성공하고, 1993년 니치아 화학이 상업용 청색 GaN LED 제조를 발표하며, 1996년 11월 나카무라 박사가 실온에서 처음으로 CW (Continuous Wave) 레이징을 발표한 후, GaN 기초 청색 GaN LED, LD 개발에 대한 연구는 전 세계 학계, 산업계에서 폭발적으로 수행되게 되었다. GaN 기초 재료 및 소자의 경우 일본의 니치아화학 (Nichia), 토요다 고세이 (Toyoda Gosei), 소니 (Sony), 미국의 크리 (Cree), 루미레드 (Lumileds), 유럽의 오스람 (Osram), 지멘스 (Siemens), 한국의 삼성, LG 등 세계 유수의 기업들이 제품화에 대한 연구를 활기차게 진행하고 있는 상황이다. 그러나 GaN를 기반으로 한 LED, LD의 경우 저온 완충층 (Buffer Layer)의 사용에 의한 고품질 박막의 성장, 마그네슘이 도핑된 에피박막 성장 후 열처리에 의한 GaN 박막의 p-형 전도성 확보, Epitaxial Lateral Over-growth (ELOG)기

술과 유사 기술에 의한 결함 감소 등 기본적인 핵심 기술 및 특허를 이미 외국회사나 대학이 소유하고 있는 상황에서 후발연구자들은 기술종속을 피하기 어려운 상황이다.

최근 들어, II-VI족 반도체인 산화이연 (ZnO)은 GaN와 마찬가지로 Wurtzite 구조를 가지는 직접 천이형 와이드 밴드갭 (상온에서  $E_g=3.37$  eV) 반도체로써 GaN 기반 소재와 병행하여 청색에서 자외선 영역의 발광소자로의 응용이 가능한 물질로 주목을 받아왔다. 앞서 언급한바와 같이, GaN 기초 재료의 경우 특허권에 대한 경쟁이 치열한 상황이나, ZnO의 경우 제품개발의 단계를 고려하면 아직까지 기술적으로 월등히 앞서가는 회사가 없다는 점에서 상대적으로 GaN계 소재 및 소자에 비하여 기술선도의 가능성이 남아있는 실정이다. ZnO는 GaN와 기본적으로 비슷한 물성을 가지나 여기자 결합에너지 (Exciton Binding Energy)가 60 meV로 GaN의 약 세 배에 달하는 점 때문에 여기자 기초 발광 소자의 실현이 기대되는 물질이다. 이러한 기본적 물성에도 불구하고 ZnO계 재료 및 소자에 대한 연구는 GaN계 물질이 LED 응용 및 산업화에 대한 가능성이 충분히 확인된 1990년대 후반에도 세계적으로 광범위하게 활성화 되지는 못하였다. 그 이유는 그 당시 고품질 에피박막의 성장이 보고되지 않았던 점과 ZnO 에피 박막의 경우 n-형 ZnO 박막의 성장은 Ga, Al 등의 도핑으로 쉽게 이루어지나 p-형 ZnO 박막의 성장은 실현이 어려운 문제점이 있었기 때문에 광소자로서의 응용가능성에 대한 학계 및 산업계의 공감



대가 형성되지 않았었기 때문이다.

1997년에 일본 동북대학의 Yao 교수와 동경공업 대학의 Kawasaki 교수 연구실의 개별적 연구결과로 에피택시법을 이용한 단결정 산화아연 박막의 성장과 LED 응용 가능성이 보고되었고, 2000년부터 꾸준한 p-형 ZnO 박막 제조 성공에 대한 연구가 발표되었으나 p-형 ZnO 제조에 대해서는 신빙성과 재현성에 있어 꾸준히 문제가 제기되어 왔다. 그러나 최근 들어 N, As, P 등을 도핑물질로 사용한 신뢰할만한 수준의 p-ZnO 박막의 제작에 대한 연구결과가 국내·외에서 보고되고 있으며 LED 소자 제작도 보고되고 있다. 한편, Wurtzite 구조를 가지는 ZnO의 성장 방향이 c-축인 경우, 분극에 의한 전계유발의 영향으로 발광피크의 적색 이동 현상 및 발광영역에서의 전자 (Electron)와 공공 (Hole)의 재결합 확률 감소 등 부정적인 작용이 예상되므로, Wurtzite 구조의 c-축이 성장방향에 수직으로 막 내에 놓이게 되는 비극성박막 성장에 대한 연구도 일부 연구자들에 의해 진행되고 있다.

LED 응용을 위한 ZnO관련 소재 및 소자 이슈 전반에 대한 내용은 최신의 정리를 참고하도록 하고 [1], 본 기고에서는 지면관계상 ZnO 에피성장 및 물성에 대한 기본적인 이슈와 ZnO 기반 LED에 대하여 간략하게 다루어 보도록 하겠다.

## 2. 산화아연 에피박막의 성장과 특성

ZnO의 성장은 마그네트론 스퍼터링 (Magnetron Sputtering), PLD (Pulsed-laser Deposition), 플라즈마 분자선 에피택시 (Plasma-assisted Molecular-beam Epitaxy, PAMBE), 레이저 분자선 에피택시 (Laser-MBE), 유기금속화학증기증착 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition, MOCVD) 등 다양한 증착기술이 광범위하게 적용되어왔다. GaN의 경우, MOCVD와 같은 CVD 방법을 이용하는 것이 고품질의 GaN 박막을 성장하는데 유리하다고 보고되고 있으나, ZnO는 PVD (Physical Vapor Deposition) 방법에 속하는 MBE와 PLD를 이용한 증착방법이 고품질의 단결정 성장에 가장 적합한 방법으로 알려져

있다. ZnO의 성장은 ZnO, GaN, SiC, Glass, ITO, Quartz, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>, Si, GaAs, ScAlMgO<sub>4</sub>, SrTiO<sub>3</sub> 등의 단결정 또는 비정질 기판을 이용하여 성장이 가능하며 이러한 다양한 기판을 사용한 많은 연구결과가 보고되었다. 표 1은 ZnO의 성장에 주로 사용되는 기판들의 격자불일치 (Lattice Mismatch)를 나타낸다. 이들 기판 중, 사파이어 기판은 격자불일치가 상당히 큰 치명적인 단점에도 불구하고, 비교적 저렴하고 높은 안정성을 가지고 있기 때문에 현재 가장 널리 사용되고 있다.

단결정 ZnO 에피박막의 성장과 광소자로의 응용 가능성이 대두되기 시작한 것은 1990년대 말, PAMBE 방법을 이용하여 사파이어 (0001) 기판에 성장된 ZnO 에피박막에서 상온 광 펄핑 레이징의 보고와 [2], Laser MBE 방법을 이용하여 사파이어 (0001) 기판에 성장된 ZnO 마이크로 결정 박막으로부터 상온 자외 발광 (Ultraviolet Emission)이 보고된 후 [3] 꾸준하게 연구가 진행되어 오고 있다. 사파이어 (0001) 기판에 ZnO 박막의 에피성장에 있어서는 사파이어 (0001) 기판과 ZnO의 격자불일치가 약 18%로 크기 때문에 고품질 에피 ZnO 박막을 성장하는데 어려움이 있었으나, MgO 완충층 (Buffer Layer)의 사용으로 격자불일치 정도를 약 8%로 줄이고, 이차원 성장 (Layer-by-Layer Growth)이 가능해지면서 고품질의 ZnO 성장이 가능해졌다 [4, 5]. 또 다른 접근방법으로, 특별한 완충층의 사용 없이 ZnO와 격자상수 차이가 거의 없는 (약 0.09%) ScAlMgO<sub>4</sub> (0001) 기판에 ZnO 에피박막을 성장함으로써 ZnO 물질에 대한 물성연구도 보고되고 있다 [6]. 이와 같이 완충층 또는 격자상수의 차이가 거의 없는 기판을 사용한 이종 에피택시 (Heteroepitaxy) 성장 기술과 동일물질의 기판을 사용한 동종 에피택시 (Homoepitaxy) 성장 기술은 소자 응용을 위한 핵심 이슈라고 할 수 있다. 더불어 초기 에피성장 연구에 있어서는 ZnO의 구조적 특성상, 에피박막의 물성에 밀접한 관계가 있는 극성 (Polarity)을 조절하기 위한 연구가 중요하였다. 또 다른 이슈는 이종구조 (Heterostructure) 제작을 위한 삼성분계 또는 사성분계 합금 기반 ZnO의 성장기술이다. LED와 같은 발광소자의 제작 시, 활성층 (Active Layer)에서의

발광 효율을 높이기 위하여 양자우물구조 (Quantum Well Structure)를 만들고 밴드갭 에너지를 조절하기 위하여 Mg과 Cd을 이용한  $Zn_xMg_{1-x}O$  계와  $Zn_xCd_{1-x}O$ 계 박막에 대한 연구가 진행되고 있으며, 이러한 물질을 사용할 경우, 이론상으로 밴드갭 에너지를 약 2.4 eV에서 8.2 eV의 범위까지 조절이 가능하다.

표 1에 제시한 기판 중에서 앞서 언급한 바와 같이 표. 1. ZnO 에피박막 성장에 사용되는 다양한 기판과 격자불일치정도

Material	Crystal structure	Lattice constant (nm)		Lattice misfit with ZnO(%)
		a	c	
ZnO(0001)	WZ	0.3246	0.5207	-
GaN(0001)	WZ	0.3189	0.5185	1.9
6H-SiC(0001)	WZ	0.3081	1.5118	5.1
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (111)	Cubic	0.8083	-	13.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0001)	RH	0.4758	1.2990	18

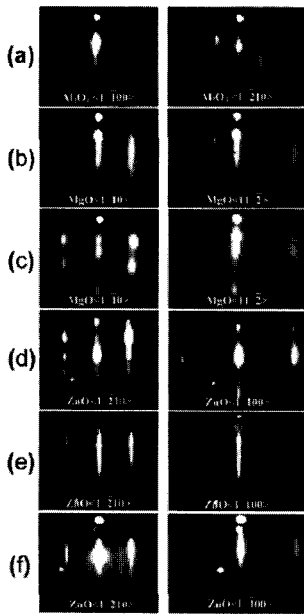


그림 1. PAMBE 법으로 사파이어 기판에 성장한 ZnO 에피박막의 성장 중 관찰한 RHEED 사진 (a) 산소플라즈마 처리 후의 사파이어 (0001) 표면, (b) 2차원 성장된 초기 MgO 완충층, (c) 3차원 성장으로 변환된 후의 MgO 완충층, (d) MgO 완충층 위에 성장된 어닐링 전 저온성장 ZnO, (e) 어닐링 후 저온성장 ZnO, (f) 저온성장 ZnO 완충층위에 수분동안 성장된 고온 ZnO로써, Streaky 패턴, 강한 Specular Spot과 (3×3) Reconstruction을 보여준다 [4].

사파이어 기판이 가장 널리 사용되고 있으며 격자불일치가 큰 사파이어 기판에 고품질 ZnO 에피박막 성장을 위해서는 적당한 완충층의 개발이 매우 중요하다. 사파이어 기판에 ZnO 에피박막을 성장 시, 완충층의 사용 없이는 삼차원 성장이 진행되어 고품질 박막을 얻기가 어렵다. 일본 동북대학의 Yao 교수 연구실에서 개발한 MgO 완충층은 현재까지도 사파이어 기판에 고품질 ZnO 에피박막을 성장하기 위한 최고의 완충층으로 인정받고 있다 [4]. MgO 완충층의 사용으로 ZnO 박막의 이차원성장이 가능하게 되어 격자불일치가 매우 큰 사파이어 기판을 사용하면서도 고품질 ZnO 에피 박막의 성장이 가능하게 되었다. MgO 완충층의 사용으로 ZnO의 초기성장단

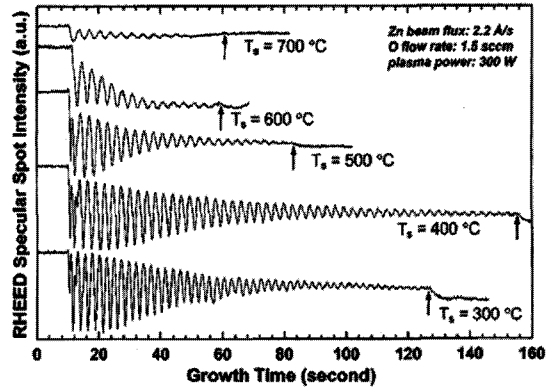


그림 2. PAMBE 법으로 성장한 사파이어 기판에 MgO 완충층을 가지는 ZnO 에피박막의 성장 중 관찰한 RHEED 진동 결과 [4].

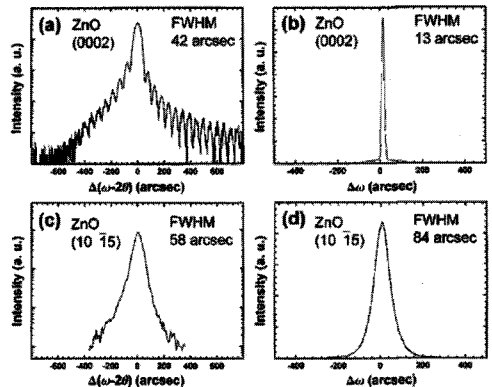


그림 3. ZnO (0002) 회절 피크와 (1-105) 회절 피크의 XRD  $\omega$ - $2\theta$  Scans (a, c)와 XRD Rocking Curve (b, d)[4].

계의 표면 morphology를 효과적으로 개선시켰으며 원자레벨로 매우 평평한 표면을 얻을 수 있었다. 또한, 사파이어 기판에 ZnO 에피박막의 성장 시 자주 나타나는 In-plane 격자방향배열의 틀어짐으로 인한 30도 회전 도메인의 생성을 제거하였다. 그림 1은 PAMBE 법으로 성장한 사파이어 기판에 ZnO 에피박막을 성장할 때 관찰한 고에너지반사전자회절 (Reflection High Energy Electron Diffraction, RHEED) 사진을 보여준다. 그림 1에서 보는 바와 같이 산소플라즈마 처리 후의 사파이어 (0001) 표면에

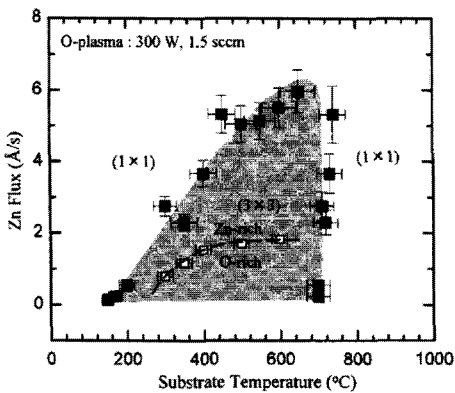


그림 4. RHEED 관찰로부터 얻은 소스 플럭스에 따른 ZnO 표면의 표면 상변화 그림 [7].

성장된 MgO 완충층 위에 저온성장 ZnO를 어닐링 후 고온성장 된 ZnO는 Streaky 패턴, 강한 Specular Spot과 (3×3) Reconstruction으로 특징되는 표면상태를 보여준다. 그림 2는 이와 같이 MgO 완충층을 도입하여 성장한 ZnO 에피박막이 2차원 성장을 하는 것을 증명하는 RHEED 진동 (Oscillation)을 보여준다. 그림 3은 MgO 완충층을 사용하여 이차원 성장된 ZnO 에피박막의 결정성을 보여주는 (0002)와 (10-15) 면의 XRD  $\omega$ -rocking curve (XRC)로서 반치폭 (Full Width at Half Maximum, FWHM) 값이 각각 13 아크초와 84 아크초로 매우 우수한 결정성을 가지는 에피박막의 성장이 가능함을 보여준다.

플라즈마 분자선 에피탁시법을 이용한 c-축 ZnO 박막 에피성장에 있어서 공급되는 아연소스와 산소소스와 비인 II/VI 비는 성장되는 에피박막의 특성에 큰 영향을 미친다. 그림 4는 II/VI 비에 따라서 얻어지는 ZnO 박막의 표면 Reconstruction의 변화를 보여주는 결과이다 [7]. 이와 같이 II/VI 비에 따라서 성장되는 ZnO 박막의 표면 Reconstruction이 달라짐과 동시에 그림 5에서 보듯이 성장된 에피박막의 결정성과 광특성도 변하게 된다 [8]. 그림 5와 6에서 보듯이 II/VI 비에 따라 성장되는 ZnO 박막의 특성은 Stoichiometric이나 Zn-rich 조건이 O-rich 조건에서 성장된 ZnO보다 결정성과 광특성 면에서 우수한 결과를 가지는 것을 알 수 있다.

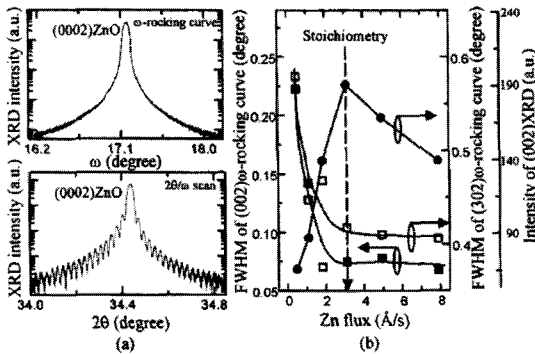


그림 5. Stoichiometric 플럭스조건에서 성장된 ZnO 에피박막의 (a) (0002)  $\omega$ -rocking curve (위)와 2  $\theta/\omega$  회절결과, (b) (0002) XRC (Solid Rectangles)와 (30-32) XRC (Open Rectangles)의 반치폭 값과 Zn/O Ratio에 따른 (0002) XRC의 강도 (Solid Circle)를 보여주는 XRD 측정결과 [7].

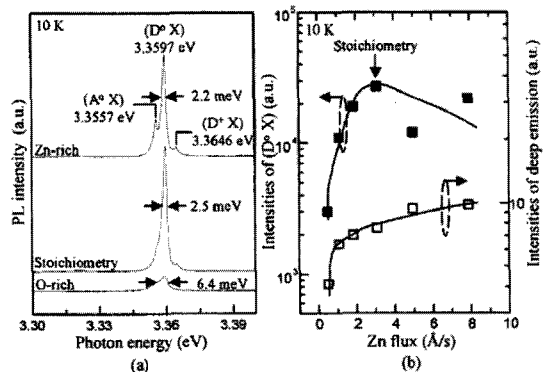


그림 6. (a) O-, Zn-, Stoichiometric Condition으로 성장된 ZnO 에피박막의 Near-band-edge 영역에서의 저온 (10 K) PL 결과, (b) Zn/O 비에 따른 ZnO 층의 D²X 발광 (Solid)과 깊은 준위발광 (Open)의 강도 변화 [7].

### 3. 산화아연 에피박막의 극성조절

Wurtzite 구조를 가지는 ZnO는 GaN와 마찬가지로 <0001>방향을 기준으로 비대칭구조를 가지고 있으며 강한 Ionicity를 가지고 있기 때문에 Zn-polar 또는 O-polar가 존재하여 극성 (Polarity)이 나타나게 된다. 이로 인하여 막 내에는 압전분극 (Piezoelectric Polarization)과 자발분극 (Spontaneous Polarization)이 존재하게 된다. 이러한 극성은 박막의 물성과 소자 특성에 매우 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 성장하는 박막의 극성에 대한 평가와 조절은 Wurtzite계 재료의 연구와 소자응용에 있어서 매우 중요한 이슈이다.

그림 7은 육방정계 Wurtzite 구조를 나타내고 있으며, c-축을 따라서 반전대칭 (Inversion Symmetry)이 존재하지 않기 때문에 (0001) 양이온 극성과 (000-1) 음이온 극성표면이 나타나고 있음을 보여준다. 극성의 결정을 위한 분석방법으로 초기에는 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Auger Electron Spectroscopy (AES)와 같은 분석방법이 사용되었으나, 이러한 방법을 이용한 분석은 표면에 매우 민감하게 반응하기 때문에 벌크 (Bulk) 특성인 극성분석에는 유효한 방법이 아니다. 현재, 극성을 평가하고 분석하는데 사용되는 방법은 투과전자현미경의 수렴성빔전자회절 (Convergent Beam Electron Diffraction, CBED) 패턴분석을 이용하거나, 헬륨 이온을 사용한 동축정충돌이온산란분광기 (Coaxial

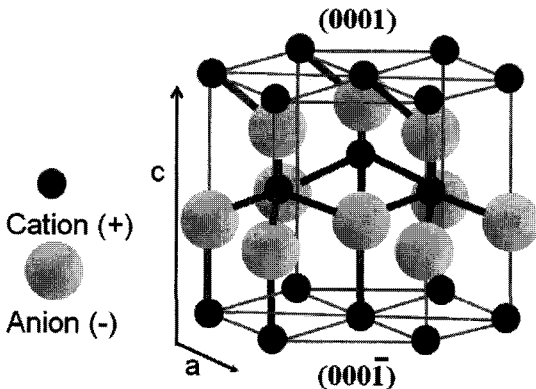


그림 7. Wurtzite 구조와 극성.

Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy, CAICISS)를 이용하여 표면의 원자구조를 분석하는 방법이 가장 정확하고 적절한 방법으로 인정되고 있다. 그밖에 Piezoresponse Force Microscopy (PFM)와 같은 Microscopy를 이용하여 분석하는 방법, 극성에 따라 성장속도 (Growth Rate)와 식각속도 (Etching Rate)에 차이가 나타나는 특성을 이용하는 방법 등의 좀 더 손쉬운 방법들이 이용되기도 한다.

ZnO의 극성에 대한 연구는 사파이어 (0001) 기판에 PLD 방법으로 ZnO를 성장하는 경우, 성장분위기에 따라 ZnO 박막의 극성이 달라짐이 처음으로 보고되었으며 [8], 그 후 Hong 등이 극성이 반전대칭이 존재하지 않아 유발되는 점에 착안하여 반전대칭을 가지는 계면층을 인위적으로 삽입하여 극성을 조절할 수 있음을 밝힘으로써 극성의 인위적 조절 가능성의 길을 열었다 [9, 10]. 그림 8은 Ga-극성을 가지는 GaN 템플릿 기판에 ZnO 에피박막을 성장하는데 있어서 반전대칭을 가지는 Monoclinic 구조 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계면층의 생성여부에 따라서, Ga-극성 위 GaN 기판에 O-극성 ZnO (반전대칭을 가지는 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계면층이 생성된 경우) 박막의 성장과 Zn-극성 ZnO (반전대칭을 가지는 계면층을 삽입하지 않은 경우) 박막의 성장이 가능함을 보여주는

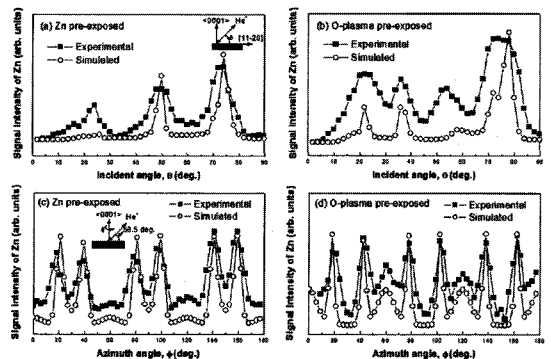


그림 8. 반전대칭을 가지는 Monoclinic 구조 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계면층의 생성여부에 따라서 Ga-극성 GaN 기판에 O-극성 ZnO와 Zn-극성 ZnO 에피박막이 각각 성장됨을 보여주는 CAICISS 결과. (a), (c)는 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계면층이 존재하지 않는 경우, (b), (d)는 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계면층이 존재하는 경우로써 각각 Zn-극성 ZnO와 O-극성 ZnO 박막을 나타낸다 [9].

CAICISS 결과이며 그림 9는 CBED 회절패턴을 이용하여 ZnO 에피박막의 극성이 서로 다름을 보여준다. 그림 9의 결과는 Ga-극성 GaN 위에 O-극성 ZnO가 성장되었음을 보여주는데, 이 결과가 시사하는 중요한 점은 반전대칭을 가지는 계면층을 인위적으로 삽입함으로써 극성이 반전되는 이중구조의 제작이 가능함을 보여주는 것이다 [10].

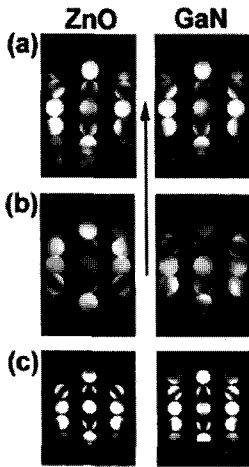


그림 9. Ga-극성 GaN 기판에 성장된 ZnO 에피박막의 극성을 보여주는 CBED 사진. 반전대칭을 가지는 계면층의 인위적 삽입에 의하여 극성을 조절함은 물론 극성이 반전된 이중구조의 제작이 가능함을 보여준다 [10]. (a) 성장된 Zn-극성 ZnO 에피박막과 Ga-극성 GaN 기판, (b) 성장된 O-극성 ZnO 에피박막과 Ga-극성 GaN 기판, (c) Zn 극성 ZnO와 Ga-극성 GaN에 해당하는 시뮬레이션 CBED 사진 [10].

이와 같이 Wurtzite 구조를 가지는 에피박막의 극성 조절에 있어서 반전대칭을 가지는 계면층의 이용은 이후에 역시 반전대칭을 가지는 Rocksalt 구조 MgO 층을 이용한 ZnO 에피박막의 극성조절로 발전한다. 일본 스태리 전자의 Kato 등과 일본 동북대학 Yao 교수의 공동연구팀은 사파이어 기판에 ZnO 박막을 성장하는데 있어 사용되는 MgO 완충층의 두께를 조절하여 막두께에 따라 MgO 완충층의 결정구조가 반전대칭을 가지지 않는 Wurtzite와 반전대칭을 가지는 Rocksalt 구조를 갖는 점에 착안하여 사파이어 (0001) 기판에 성장되는 ZnO 박막의 극성을 조절하는 연구결과를 발표하였다 [11]. 그림 10은 MgO 완충층의 두께에 따른 ZnO의 원자배열을 보여주고 있다. MgO의 막두께가 3 nm보다 두꺼운 경우 MgO는 Rock Salt 구조를 가지며 그 위에 성장되는 ZnO는 Zn-극성을 가지고, MgO의 막두께가 2 nm보다 얇은 경우 MgO는 Wurtzite 구조를 가져 그 위에 성장되는 ZnO는 O-polar ZnO를 가짐을 보여준다. 여기서 MgO 완충층의 두께를 조절하여 ZnO의 극성을 조절하는 방법은 MgO 완충층의 결정구조의 변화가 매우 얇은 막두께 범위에서 일어나기 때문에 세심하고 정확한 완충층 두께의 조절이 요구된다.

사파이어 기판에 성장되는 ZnO 박막의 극성을 조절하는 또 하나의 방법은 역시 반전대칭을 가지는 중간층을 이용하여 조절하는 방법으로써 ZnO의 극성을 조절하기 위하여 Cr 화합물 중간층을 사용한 방법이 있다 [12]. 그림 11은 Cr 화합물 중간층을 사용하여 극성을 조절한, (0001) 사파이어 기판에 성장

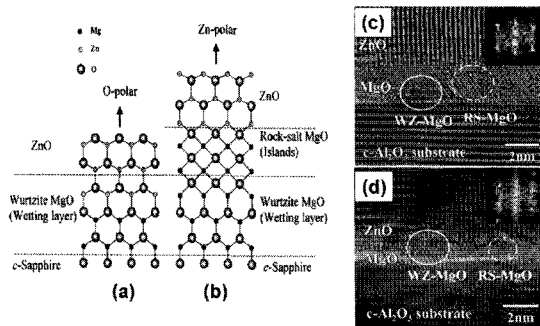


그림 10. (a) 1 nm의 MgO 완충층 위에 성장된 ZnO와 (b) 3 nm 이상의 MgO 완충층 위에 성장된 ZnO의 원자배열을 나타내는 개략도 [11].

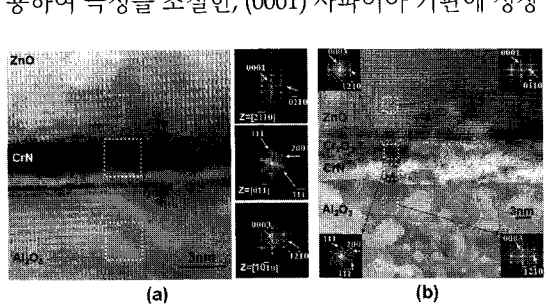


그림 11. (a) Zn-극성 ZnO/CrN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 구조와 (b) O-극성 ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CrN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 구조로 성장된 시료의 단면 고분해능 TEM 사진 및 선택된 지역 (점선)에서 얻은 후리에 변환 회절패턴 [12].

된 ZnO 에피박막의 단면 고분해능 TEM 사진을 보여주고 있다. 연구 결과에 따르면 ZnO의 극성은 역시 반전대칭을 가지는 Rock Salt CrN 층위에 성장된 ZnO는 Zn-극성을 나타내게 되며, 반대로 사파이어와 같은 구조의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층위에 성장된 ZnO는 육방정 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 O 부격자 위에서 성장이 일어나기 때문에 O-극성을 가지게 된다고 보고하였다. Cr 화합물 중간층으로 ZnO의 극성을 조절하는 방법은 위에서 언급했던 MgO 완충층의 두께를 조절하여 극성을 조절하는 방법에 비하여 간단하고, 신뢰성 있는 극성 조절 결과를 얻을 수 있는 이점이 있다.

## 4. 비극성 산화아연 에피박막의 성장과 특성

성장방향으로 극성을 가지는 경우, 이로 인한 압전분극과 자발분극은 결국 막 내에 전계를 형성하게 되며 이와 같은 분극유발 전계는 계면에 2차원 전자 가스(2-dimensional Electron Gas)의 생성을 용이하게 하여 전자소자에서는 유리하게 작용할 수 있다. 그러나 분극으로 유발된 전계가 양자우물 구조에서 전자와 공공의 파동함수를 반대 방향으로 편향시킴에 따라서 파동함수의 중첩이 감소하며, 그 결과 주입 전류 밀도에 따라 발광파장이 변하고, 밴드간 재결합 속도가 감소하게 되어 결국 내부 양자 효율이 감소하는 등의 소위 양자 국한 스타크 효과(Quantum Confinement Stark Effect)를 유발하여 광소자의 특성에 있어서는 불리하게 작용한다. 전자와 홀의 공간적 분리는 높은 양자 효율이 요구되는 발광 다이오드에서는 피해야 할 현상이며 더욱이 깊은 UV 발광을 위한 다층 양자 우물구조에서 양자 국한 스타크 효과는 발광 스펙트럼의 적색이동 현상을 야기하고 압전분극 전계는 레이저 다이오드의 문턱 전류 밀도를 높이는 것으로 알려져 있다. 따라서 이와 같은 압전분극 전계의 부정적인 영향을 제거하기 위하여 성장방향으로 극성이 없는 비극성(Nonpolar) ZnO 에피박막 성장과 특성에 관한 연구가 최근 들어 증가하는 추세에 있으나 아직 연구초기단계로서 많은 연구가 요구되는 상황이다.

사파이어 기판 위 비극성 ZnO 박막의 성장은 극성 ZnO 박막의 성장과 비교하여 볼 때 고품질의 비극성 ZnO 박막을 성장하는데 어려움이 있다. A-면 ZnO 박막의 경우는 비교적 쉽게 단결정 비극성 a-면 (11-20) ZnO 박막의 성장이 가능하지만 비극성 m-면 (10-10) ZnO의 경우는 아직까지 단결정 m-면 ZnO 박막의 성장이 보고되고 있지 않다. 그림 12는 플라즈마 분자선

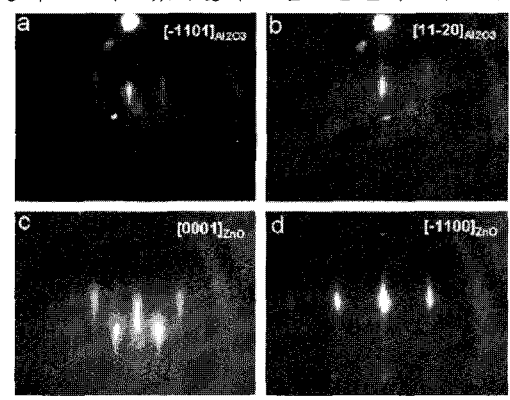


그림 12. R-면 사파이어 기판에 비극성 a-면 (11-20) ZnO 에피박막을 성장 시의 RHEED 관찰 사진 (a, b) ZnO의 성장전, 열처리 직후의 (1-102) r-면 사파이어 기판의 RHEED 패턴, (c, d)는 1시간 동안 ZnO를 성장한 후의 ZnO 박막의 RHEED 패턴. (a)와 (c), (b)와 (d)는 ZnO 성장 전과 후의 동일한 위치에서 얻어진 RHEED 패턴이다 [13].

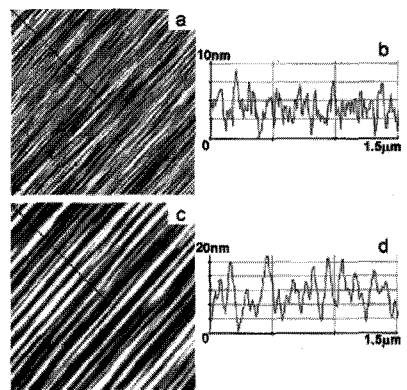


그림 13. (a) 90 nm와 (c) 300 nm의 두께를 가지는 a-면 ZnO 에피박막의 AFM 사진 (2 μm × 2 μm). ZnO <0001> 방향 (화살표 방향)으로 길게 늘어진 피 모양의 표면 모폴로지를 보여준다. (b)와 (d)는 각각 (a)와 (c)의 점선을 따라 얻은 스캔결과를 보여준다 [13].



에피택시방법을 사용하여 (1-102) r-면 사파이어 기판에 (11-20) a-면 비극성 ZnO 박막을 성장 시의 RHEED 사진을 보여준다 [13]. RHEED 분석으로부터 얻어진 에피방향관계는  $[-1101]Al_2O_3 // [0001]ZnO$ ,  $[11-20]Al_2O_3 // [-1100]ZnO$ 임을 알 수 있으며 이로부터 극성을 가지는 ZnO <0001> 방향은 In-plane 상에 존재하고 막의 성장 방향은 ZnO [11-20]임을 알 수 있다.

그림 13은 r-면 사파이어 기판에 성장된 a-면 ZnO 에피박막의 전형적인 표면 모폴로지를 보여주는 AFM 사진이다. 그림 13에서 보듯이 ZnO <0001> 방향으로 길쭉하게 늘어서 띠 모양의 표면모습을 보여주는데, 이러한 표면 모폴로지는 성장온도, II/VI 비 등의 성장조건에 따라 띠의 폭이 변화하거나 띠의 윤곽이 흐릿해지는 등의 표면 모폴로지의 변화가 나타나지만, 띠의 방향은 ZnO <0001>방향에서 변화하지 않으며 길게 늘어진 띠 모폴로지의 이방성은 쉽게 제거되지 않는 결과를 나타냈다 [13, 14].

그림 14는 r-면 사파이어 기판과 a-면 ZnO 에피박막 사이의 계면구조를 보여주는 고분해능투과전자현미경 (High-Resolution Transmission Electron Microscope, HRTEM) 사진이다 [15]. 앞서 언급한 r-면 사파이어 기판과 a-면 ZnO 에피 박막사이의 에피방향관계로부터 산출한 격자불일치는 ZnO <1-

100> 방향으로는 18.3 %, ZnO <0001> 방향으로는 1.54 %이다 [15]. 즉, r-면 사파이어 기판에 성장한 a-면 ZnO 에피 박막의 경우 계면상의 서로 수직인 <10-10>과 <0001> 두 방향사이에 존재하는 격자불일치의 이방성이 매우 크다. 이러한 이유로 각기 두 방향에서의 계면에 존재하는 미스핏 전위 (Misfit Dislocation)의 밀도도 크게 다르게 된다.

그림 15는 r-면 사파이어 기판에 성장한 약 240 nm 두께의 a-면 ZnO 에피 박막 내에 존재하는 결함을 분석하기 위한 두 개빔 여기 평면전자현미경 사진으로서 회절벡터가 <0002>인 경우와 <1-100>인 경우의 명시야상을 보여준다. 그림 15에서 보듯이 각각의 회절조건에서 막 내에 존재하는 전파전위 (Threading Dislocation)와 적층결함 (Stacking Fault)의 지배적으로 관찰됨을 알 수 있다 [15]. A-면 ZnO 에피박막에 존재하는 대부분의 전파전위는 <0001>의 버거스 벡터를 가지는 칼날전위 (Edge Dislocation)이며, 적층결함은 (AB 'ABC' BC)의 적층순서를 가지며,  $1/6 [02-23]$ 의 버거스벡터를 가지는 프랭크형 부분전위 (Frank Type Partial Dislocation)로 둘러싸인 형태 I의 적층결함이다 [15]. 관찰된 전파전위의 밀도는 약  $10^9 \text{ cm}^{-2}$ 에서  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$  정도이며 적층결함의 밀도는  $\sim 1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  정도의 수준을 나타내었다.

비극성 a-면 ZnO 에피박막의 광특성을 살펴보면, 극성 c-면 ZnO 에피박막에 비하여 가장 큰 차이점은 비극성 박막의 경우 편광발광을 한다는 것이다 [16, 17]. 비극성 a-면 ZnO 에피박막이 편광발광을 하는

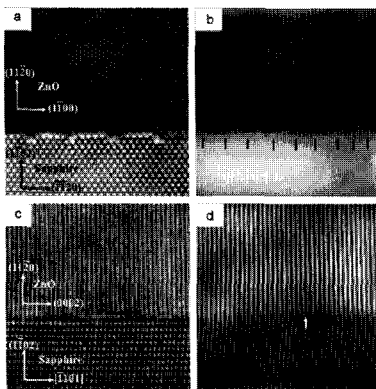


그림 14. A-면 ZnO 에피박막과 r-면 사파이어 기판사이의 계면을 보여주는 고분해능투과전자현미경 사진. (a) ZnO [0001] 정대축, (c) ZnO [10-10] 정대축, (b)와 (d)는 각각 (a)와 (c)의 후리에 변환 디지털 이미지로서 계면에 존재하는 미스핏 전위의 위치를 화살표로 나타내었다 [15].

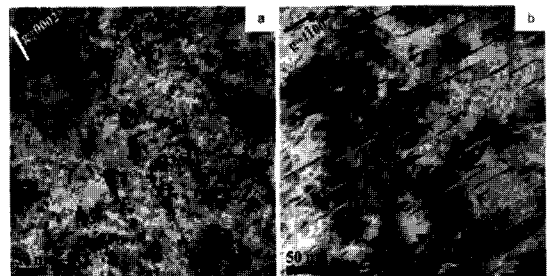


그림 15. R-면 사파이어 기판에 성장한 a-면 ZnO 에피박막 내 존재하는 결함분석을 위한 두 개빔 여기 평면전자현미경 사진. (a) 회절벡터가 <0002>인 두 개빔 명시야상, (b) 회절벡터가 <1-100>인 두 개빔 명시야상 [15].



것은 기본적으로 c-축이 박막의 면상에 존재하므로 발광에 있어서의 전계방향이 c-축에 평행하거나 수직할 수 있으며, ZnO 물질의 A, B, C 엑시톤발광 (E1, E2, E3)이 일반적으로 선택법칙을 따르기 때문이다 [17]. 그림 16은 r-면 사파이어 기판에 성장된 비극성 a-면 ZnO 에피박막의 편광 발광성을 보여주는 저온 (12 K) Photoluminescence (PL) 결과로서, 발광은 c-축에 수직인 방향으로 강하게 편광되어 있음을 볼 수 있으며 약 93%의 매우 높은 편광정도 (Degree of Polarization)를 나타낸다.

그림 17은 비극성 a-면 ZnO 에피박막에서 얻은 편광 Photoreflectance (PR)과 편광 PL결과를 보여준다 [17]. 벌크 비극성 ZnO에서와는 달리 비극성 ZnO 에피박막에서는 E1 엑시톤은 주로 c-축에 수직하게 편광 되었으며, E2 엑시톤은 주로 c-축에 평행하게 편광된 결과를 보여주었다. 이러한 원인은 막 내에 존재하는 큰 압축잔류응력의 영향으로 여겨진다 [17].

그림 18은 극성 c-면 벌크 ZnO 기판, 극성 c-면 ZnO 에피박막, 비극성 a-면 ZnO 에피박막에서 얻은 저온 PL 결과를 보여준다 [16]. 그림 18에서 보듯이 극성 c-면 ZnO 에피박막의 경우 벌크 ZnO와 유사한 위치에서 자유 엑시톤 및 구속 엑시톤의 피크가 관측된다. 그러나 비극성 에피박막의 경우 극성박막에 비해 엑시톤의 전이에너지가 ~30 meV 높은 에너지 쪽으로 크게 이동하는 것을 알 수 있으며 이러한 원인은 r-면 사파이어 기판에 성장된 a-면 비극성 ZnO 에피박막이 c-면 사파이어 기판에 성장된 c-면 극성 ZnO 에피박막에 비하여 큰 잔류 압축응력 상태에 놓여 있는 것을 의미한다 [17].

### 5. 산화아연 LED

P-ZnO와 n-ZnO를 이용한 ZnO LED 소자구현 및 물성에 대한 연구결과가 그동안 여러 차례 보고되었으나 여기서는 대표적인 두 가지 경우를 소개하고자 한다. 그림 19는 일본 동북대학의 Kawasaki 교수 그룹이 2004년에 발표한 동중접합 p-i-n ZnO LED로써 제작된 LED 소자의 구동모습과 대략적인 LED구조

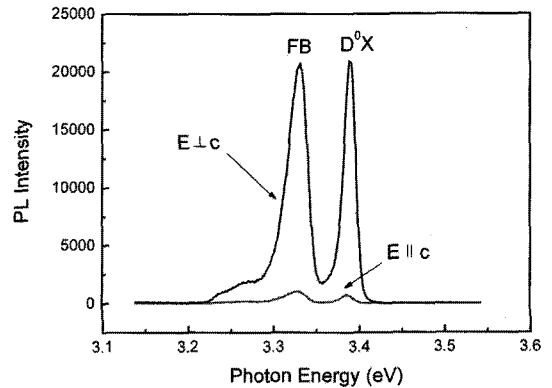


그림 16. R-면 사파이어 기판에 성장된 비극성 a-면 ZnO 에피박막의 편광발광을 보여주는 저온 (12 K) PL [16].

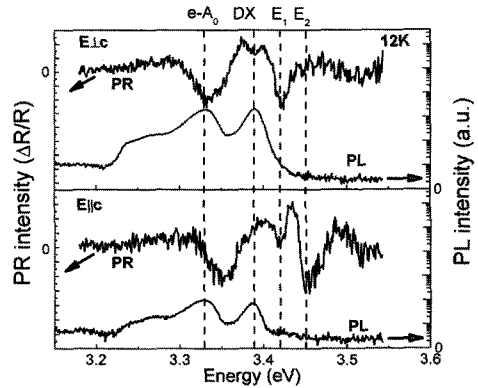


그림 17. R-면 사파이어 기판에 성장된 비극성 a-면 ZnO 에피박막의 편광의존 PR 및 PL 결과 (12 K) [17].

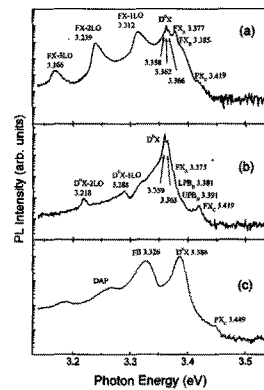


그림 18. (a) 극성 c-면 벌크 ZnO, (b) 극성 c-면 ZnO 에피박막, (c) 비극성 a-면 ZnO 에피박막에서 얻은 저온 PL 결과 [16].

를 보여주고 있다 [18]. ZnO와 격자불일치정도가 거의 없는 ScAlMgO<sub>4</sub>(SCAM) 기판을 사용하여 모든 에피층은 이차원 성장모드 (Layer-by-layer)로 성장되었으며, n-ZnO의 성장은 Ga 도핑으로, p-ZnO의 성장은 N 도핑으로 실현하였다. 특히, p-ZnO의 구현을 위해서는 도핑되는 질소의 농도를 높게 유지함과 동시에 에피막의 결정성이 좋은 상태로 유지되어야 하는데 이를 위하여 저온성장과 고온 열처리를 병행하였다. 즉, 저온에서 15 nm 두께를 가지는 ZnO:N을 성장한 후 고온에서 열처리를 실시하고 1 nm 두께의 ZnO를 고온성장하는 방법으로 에피막의 결정성을 회복하는 방법을 연속적으로 사용하였다 [19]. 이러한 방법을 통하여 정공농도가 약 10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup> 정도인 p-

ZnO 에피막을 얻는데 성공하였다. 이 LED 구조에서는 황색발광밴드가 어느 정도 제거되어 좀 더 푸른색에 가까운 발광특성을 나타냈으며 5.4 V의 문턱전압을 가지는 양호한 정류특성 보고하였다 [18].

주목할 만한 또 하나의 연구결과는 Ryu 등이 ZnO (4 nm)와 Be<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub>O (7 nm) 에피층을 사용한 다층양자우물 (MQW) 구조 활성층을 사용하여 구현한 LED 결과이다 [20]. 여기서, p-ZnO와 p-Be<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>O는 As를, n-ZnO와 n-Be<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.7</sub>O는 Ga를 사용하여 도핑 하였다. 그림 20에서 보듯이 이 LED는 358nm와 369 nm의 위치에서 발생하는 UV 피크가 관찰되었으며, 550 nm 부근에서 녹색밴드발광이 관찰되었다.

## 6. 결론

1997년 산화아연 에피박막으로부터 광학적 펄핑에 의한 레이징 현상이 학계에 보고된 후 LED 응용을 위한 산화아연 에피박막의 성장, 물성 및 소자 특성 연구는 학문적으로 커다란 성과를 이루어 오고 있다. 현재에 이르러 c-면 극성 ZnO 에피 박막에 대한 기본적인 에피박막의 물성이 어느 정도 파악되었으며 사파이어 기판을 사용하여 소자 구현이 가능한 고품질 에피박막의 성장도 가능하게 되었다. 더불어 그동안 걸림돌로 여겨졌던 p-ZnO 에피박막의 구현도 꾸준히 보고되고 있으며, 이에 기초한 LED 소자 구현 및 동작특성도 보고되고 있다. 현재 국내외적으로 청색 및 UV LED 연구는 디스플레이, LED 조명 등의 응용 및 시장창출에 힘입어 새로운 르네상스를 맞이하고 있으며 이러한 시대적 흐름은 일반 가정에서 사용되는 형광등이 LED 조명으로 바뀌는 날까지 지속적으로 이어질 것으로 예상된다. 현재의 LED 응용에 있어서 물질적 측면에서 볼 때 질화갈륨 기반 LED 소자 일변도의 현 산업구조는 산화아연 기반 LED 소자의 산업화 실현을 위한 더 가혹한 위기이기 보다는 오히려 시장 다변화를 위한 새로운 기회라고 생각된다. 따라서 국내외 학계 및 산업계에서 p-ZnO, 접촉층, 소자 구현 및 특성 연구는 물론 비극성 산화아연 연구 등에 있어서 기존보다 더 활발한 연구

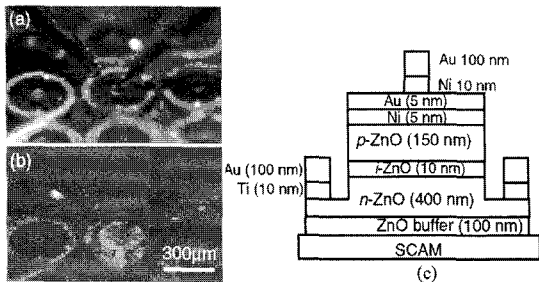


그림 19. (a) ZnO p-i-n Homojunction Diode의 모습, (b) 5 mA의 순방향 Bias Current 인가 시의 구동모습, (c) ZnO p-i-n Homojunction의 단면 구조. 반투명 Au(5 nm)/Ni(5 nm) 전극이 p-ZnO와의 접촉물질로 사용되었다 [18].

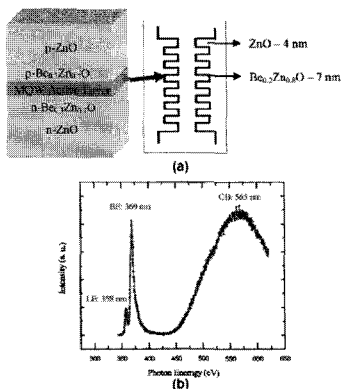


그림 20. (a) BeZnO/ZnO MQWs로 구성된 활성층을 가지는 ZnO UV LED 구조의 단면 개략도, (b) ZnO UV LED의 5K에서의 PL 스펙트럼 [20].

와 노력이 절실히 필요한 시점이라고 생각한다.

## 참고 문헌

[1] Oxide and Nitride Semiconductors: Processing, Properties, and Applications, T. Yao and S. K. Hong (Eds.), Springer, Germany, 2009.

[2] M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen, T. Goto, Appl. Phys. Lett., Vol. 70, p. 2230, 1997.

[3] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Phtomo, H. Koinuma, Y. Segawa, Appl. Phys. Lett., Vol. 72, p. 2446, 1998.

[4] Y. Chen, H. J. Ko, S. K. Hong, T. Yao, Appl. Phys. Lett., Vol. 76, p. 559, 2000.

[5] Y. Chen, S. K. Hong, H. J. Ko, V. Kirshiner, H. Wenisch, T. Yao, K. Inaba, Y. Segawa, Appl. Phys. Lett., Vol. 78, p. 3352, 2001.

[6] T. Makino, C. H. Chia, N. T. Tuan, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, H. Koinuma, Appl. Phys. Lett., Vol. 76, p. 3549, 2000.

[7] H. J. Ko, T. Yao, Y. F. Chen, S. K. Hong, J. Appl. Phys., Vol. 92, p. 4354, 2002.

[8] I. Ohkubo, A. Ohtomo, T. Ohnishi, Y. Mastumoto, H. Konuma, M. Kawasaki, Surf. Sci., Vol. 443, p. L1043, 1999.

[9] S. K. Hong, T. Hanada, H.J. Ko, Y. Chen, T. Yao, D. Imai, K. Araki, K. Shinohara, Appl. Phys. Lett., Vol. 77, p. 3571, 2000.

[10] S. K. Hong, T. Hanada, H. J. Ko, Y. Chen, T. Yao, D. Imai, K. Araki, M. Shinohara, Phys. Rev. B, Vol. 65, p. 115331, 2002.

[11] H. Kato, K. Miyamoto, M. Sano, T. Yao, Appl. Phys. Lett., Vol. 84, p. 4562, 2004.

[12] J. S. Park, S. K. Hong, T. Minegishi, S. H. Park, I. H. Im, T. Hanada, M. W. Cho, T. Yao, J. W. Lee, J. Y. Lee, Appl. Phys. Lett., Vol. 90, p. 201907, 2007.

[13] S. K. Han, S. K. Hong, J. W. Lee, J. Y. Lee, J. H. Song, Y. S. Nam, S. K. Chang, T. Minegishi, T. Yao, J. Cryst. Growth, Vol. 309, p. 121, 2007.

[14] S. K. Han, J. G. Kim, J. H. Kim, S. K. Hong, J. W. Lee, J. Y. Lee, J. H. Song, Y. S. Nam, S. K. Chang, T. Yao, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 27, p. 1635, 2009.

[15] J. W. Lee, S. K. Han, S. K. Hong, J. Y. Lee, T. Yao, J. Cryst. Growth, Vol. 310, p. 4102, 2008.

[16] Y. S. Nam, S. W. Lee, K. S. Baek, S. K. Chang, J. W. Ryu, J. H. Song, S. K. Han, S. K. Hong, T. Yao, J. Korean Phys. Soc., Vol. 53, p. 288, 2008.

[17] Y. S. Nam, S. W. Lee, K. S. Baek, S. K. Chang, Ja. H. Song, Ju. H. Song, S. K. Han, S. K. Hong, T. Yao, Appl. Phys. Lett., Vol. 93, p. 201907, 2008.

[18] A. Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S. F. Chichibu, M. Kawasaki, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 44, p. L643, 2005.

[19] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Oyhani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, M. Kawasaki, Nature Materials, Vol. 4, p. 41, 2004.

[20] Y. Ryu, T.-S. Lee, J. A. Lubguban, H. W. White, B.-J. Kim, Y.-S. Park, C.-J. Youn, Appl. Phys. Lett., Vol. 88, p. 241108, 2006.

## 저자|약력



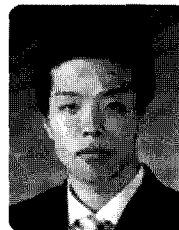
성 명 : 홍순구

◆ 학 력

- 1989년 고려대학교 공과대학 금속공학과 공학사
- 1992년 한국과학기술원 재료공학전공 공학석사
- 2001년 Tohoku University 응용 물리학전공 공학박사

◆ 경 력

- 1992년 - 1994년 SKC 중앙연구소 연구원
- 1994년 - 1998년 삼성종합기술원 수석연구원
- 2002년 - 2003년 Brown University, Postdoctoral Researcher
- 2003년 - 2007년 충남대학교 재료공학과 조교수
- 2007년 - 현재 충남대학교 재료공학과 부교수



성 명 : 한석규

◆ 학 력

- 2005년 충남대학교 공과대학 신소재공학부 재료공학과 공학사
- 2007년 충남대학교 대학원 신소재공학과 공학석사

◆ 경 력

- 현재

충남대학교 대학원 신소재공학과 박사과정