

RF 출력이 ZnO 박막의 전기·광학적 특성에 미치는 영향

신동휘·변창섭·김선태[†]

한밭대학교 신소재공학부 및 정보전자부품소재연구소

Effect of RF Powers on the Electro-optical Properties of ZnO Thin-Films

Dongwee Shin, Changsob Byun and Seontai Kim[†]

Department of Material Engineering and Research Center for Infotronic Material and Devices,
Hanbat National University

(2012년 7월 24일 접수 : 2012년 9월 13일 최종수정 : 2012년 9월 13일 채택)

Abstract ZnO thin films were grown on a sapphire substrate by RF magnetron sputtering. The characteristics of the thin films were investigated by ellipsometry, X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), photoluminescence (PL), and Hall effect. The substrate temperature and growth time were kept constant at 200°C at 30 minutes, respectively. The RF power was varied within the range of 200 to 500 W. ZnO thin films on sapphire substrate were grown with a preferred C-axis orientation along the (0002) plan; X-ray diffraction peak shifted to low angles and PL emission peak was red-shifted with increasing RF power. In addition, the electrical characteristics of the carrier density and mobility decreased and the resistivity increased. In the electrical and optical properties of ZnO thin films under variation of RF power, the crystallinity improved and the roughness increased with increasing RF power due to decreased oxygen vacancies and the presence of excess zinc above the optimal range of RF power. Consequently, the crystallinity of the ZnO thin films grown on sapphire substrate was improved with RF sputtering power; however, excess Zn resulted because of the structural, electrical, and optical properties of the ZnO thin films. Thus, excess RF power will act as a factor that degrades the device characteristics.

Key words ZnO, RF magnetron sputter, hall, PL.

1. 서 론

ZnO와 GaN는 동일한 육방정(hexagonal, P6₃mc)구조를 가지며 에너지 밴드갭과 상온에서의 엑시톤 결합에너지가 각각 ZnO는 3.37 eV와 61 meV로 GaN는 3.40 eV와 28 meV로서 고효율의 발광소자 제작에 채택되고 있다.¹⁾ 특히 최근 들어 hydrothermal법에 의한 ZnO 벌크 단결정의 성장이 가능해짐으로서, 대면적의 ZnO 기판을 이용하여 자외선에서 청색영역에 이르는 발광다이오드(LED)나 레이저다이오드(LD)를 제작하기 위한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.^{2,3)}

ZnO계 LED를 제작하는데 있어 n형 ZnO는 비교적 쉽게 구현되지만, p형 ZnO를 위한 억셉터 불순물은 에너지 갭내에 깊은 억셉터준위를 형성하거나 수소나 산소 등과 쉽게 결합하여 패시베이션 되기 때문에 전기적으로 활성화 되지 않는 문제점이 있다.³⁾ 따라서 p형의 전도성 기판으로 Si, SiC 및 NiO 등을 채택하여 n-ZnO와

의 이중접합 LED를 제작하기 위한 연구가 진행되고 있다.⁴⁻⁶⁾ p형의 Si와 NiO의 경우에는 ZnO와 결정구조가 다르기 때문에 양질의 ZnO 박막을 제작하는 것이 곤란하지만, GaN와 SiC는 ZnO와 결정구조가 같은 육방정계로서 양질의 ZnO 박막을 성장시키는 것이 가능하다. 하지만, SiC는 간접천이형 물질이고 GaN는 직접천이형 반도체로서 SiC는 고휘도 LED 제작에는 적합하지 않기 때문에 GaN에 대한 연구가 집중되고 있다. 한편, ZnO 박막을 성장하는데 있어서 MOCVD, MBE, ALD 등 다양한 기법으로 성장이 가능하지만 최근에는 제작비용의 저가화와 대면적화에 유리한 RF 스퍼터링법에 의한 LED 제작이 보고되어 왔다.⁷⁻⁹⁾ RF 스퍼터링법으로 ZnO 박막을 성장시키는데 있어 주요 실험변수로 가스분압, 기판 온도 및 RF 출력이 작용되는데, 특히 ZnO와 같은 산화물의 경우 RF 출력에 의해 박막의 성장률과 조성이 변화되어 박막의 특성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾

따라서, 본 연구에서는 n-ZnO 박막을 이용한 이중접합 LED를 제작하기 위한 선행실험으로서 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 ZnO 박막을 사파이어기판 위에 RF

[†]Corresponding author
E-Mail : stkim@hanbat.ac.kr (S. Kim)

출력을 달리하여 동일한 시간동안 성장 시킨 후 박막의 구조적 특성과 전기적·광학적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 RF 스퍼터링법으로 ZnO를 성장시키기 위한 기판으로 (0001)면의 2인치 사파이어 기판을 10×10 mm의 크기로 잘라 사용하였다. 사파이어 기판을 에탄올에 담그어 5분 동안 초음파 세척한 후 질소가스로 건조시키고, RF 마그네트론 스퍼터링 장치(DaON-1000S, VTS)의 기판홀더에 고정하였다.

지름이 6인치인 ZnO 타겟(99.9999%, LTS Inc.)은 기판에 대해 30° 기울어져 있으며, 기판과의 거리는 20 cm로 고정하였고 셔터에 의해 표면의 오염을 방지할 수 있도록 설계되었다. 진공 챔버 내부의 진공도가 1.0×10^{-6} Torr에 도달하면 고순도 Ar 가스(99.999%, PS Chem.)를 30 sccm으로 일정하게 주입하고 자동밸브를 작동시켜 챔버 내부 진공도가 2.0×10^{-2} Torr로 유지되도록 하였다. 진공챔버 내부의 진공도가 안정화되면 할로겐램프를 이용하여 기판을 200°C 로 가열하였고, 박막의 균질성을 위해 기판을 10 rpm의 속도로 회전시키며 30분 동안 ZnO를 스퍼터링 하였다. 이때 RF 출력은 200 W에서 500 W의 범위에서 변화시켰다.

사파이어 기판위에 성장된 ZnO의 두께를 엘립소미터(Nano View, Mg-1000UV)를 이용하여 측정하였고, $\text{CuK}\alpha_1$ 선을 사용하는 X선 회절분석기(Rigaku, D/MAX-2500U)를 이용하여 결정구조를 분석하였고, 원자힘현미경(atomic force microscope; AFM, Veeco, D-3100SPM)을 사용하여 표면상태를 확인하였다. 전기적 특성은 상온에서 홀효과를 측정하여 평가하였고, 광학적 특성은 여기광원으로 He-Cd 레이저를 사용하는 마이크로 광루미네센스(photo-luminescence; PL) 장치(Dongwoo optron, DW-100408)를 사용하여 상온에서 PL 스펙트럼을 측정하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

RF 스퍼터링법에 의해 사파이어 기판 위에 성장된 ZnO의 표면은 RF 출력의 변화에 대해 특이점이 관찰되지 않았으며, 모든 시료가 무색투명하였다. RF 출력을 달리하여 30분 동안 성장시킨 ZnO 박막의 두께는 RF 출력이 200 W에서 29 nm이었고, 500 W에서 119 nm로서 RF출력이 증가함에 따라 성장되는 ZnO 박막의 두께가 증가하였다.

Fig. 1은 RF 출력에 대한 ZnO의 성장속도를 나타낸 것으로서, 성장속도는 RF 출력에 대해 선형적으로 증가하였다. 즉, RF출력이 증가함에 따라 ZnO의 스퍼터율이

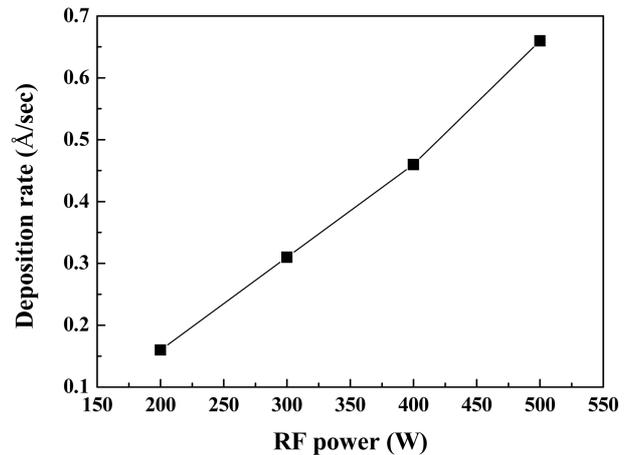


Fig. 1. The growth rate of ZnO thin films on $c\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrate as a function of RF powers.

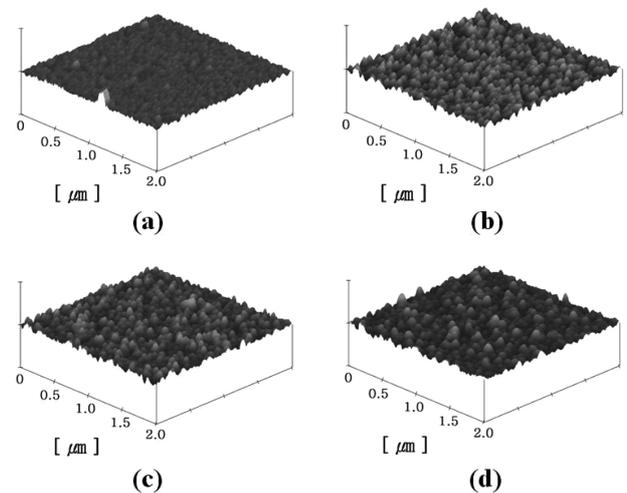


Fig. 2. AFM images of ZnO thin films grown with various values of RF powers. (a) 200 W, (b) 300 W, (c) 400 W and (d) 500 W.

증가하고 박막의 성장률은 $0.16 \text{ \AA}/\text{sec}$ 에서 $0.66 \text{ \AA}/\text{sec}$ 로 증가하였다.

Fig. 2는 AFM을 이용하여 관찰한 ZnO 박막의 표면 구조를 나타낸 것이다. RF 출력이 증가함에 따라 표면의 거칠기가 증가함과 동시에 결정립의 크기가 증가하는 경향을 보였다. 또한 AFM을 이용하여 측정한 표면의 거칠기(RMS roughness)와 결정립의 크기는 Fig. 3에 나타낸 것과 같이 RF 출력이 200 W에서 500 W로 증가함에 따라 결정립의 크기는 70 nm에서 136 nm로 증가하였고, 표면의 거칠기 또한 200 W에서 2.38 nm로 가장 작은 값을 보이고 300 W에서 가장 큰 4.61 nm의 값을 보인 후 점차 감소하였다. 이는 RF 출력이 증가함에 따라 원자들이 기판으로 빠르게 도달하여 표면의 거칠기가 증가하고, 동시에 원자들의 운동에너지가 증가함에 따라 300 W에서 표면 확산이 원활하게 이루어져 결정립의 크기가

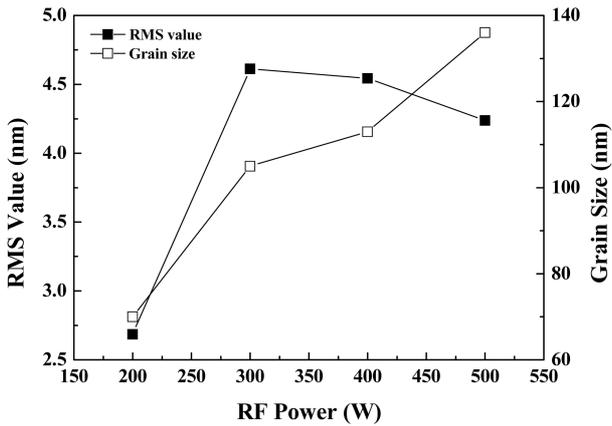


Fig. 3. RMS roughness value and grain size of ZnO thin films grown with different RF powers.

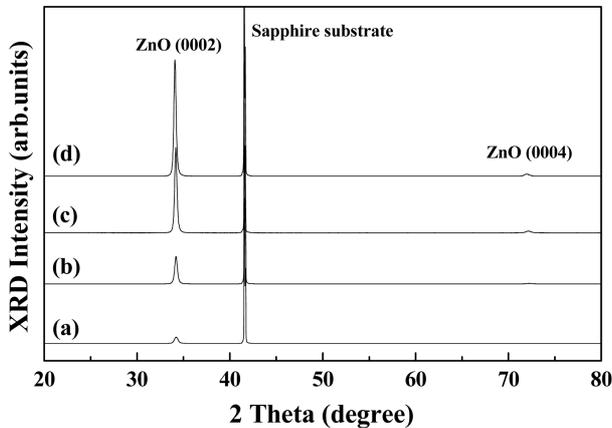


Fig. 4. XRD patterns of ZnO thin films grown with various values of RF powers. (a) 200 W, (b) 300 W, (c) 400 W and (d) 500 W.

증가하여 표면 거칠기가 감소한 것으로 여겨진다.

Fig. 4는 RF 출력을 달리하여 성장시킨 ZnO 박막에 대해 측정된 X 선 회절패턴을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 기판으로 사용된 Rhombohedral 구조를 갖는 α - Al_2O_3 (JCPDS No.10-173)의 (0006)면에 의한 회절선이 회절각 2θ 가 41.54° 의 위치에서 나타났으며, 회절각 2θ 가 각각 34° 와 72° 부근에서 육방정 결정구조를 갖는 ZnO (JCPDS No.36-1451)의 (0002)면과 (0004)면에서 회절선이 나타났다. 한편, RF 출력이 증가함에 따라 (0002)면

으로부터의 회절선은 강도가 증가하고 반치폭이 0.440° 에서 0.285° 로 감소하였으며, 회절각이 34.218° 에서 34.088° 로 작아지는 쪽으로 이동하였다. 이는 RF 출력이 증가함에 따라 ZnO 박막의 결정성이 개선됨으로써 회절선의 강도가 증가하고 반치폭이 감소하는 것으로 여겨지며, 회절선의 회절각이 작아지는 쪽으로 이동하는 것은 정확한 원인이 밝혀지지 않았지만 표면에 도달하는 원자의 에너지가 증가하여 결정립계로 원자들이 이동해 압축응력이 발생하여 이동한 것으로 여겨진다.¹¹⁾ 이로부터 RF 출력을 달리하여 성장시킨 ZnO 박막은 사파이어 기판의 결정방향과 같은 방향, 즉 C-축 방향으로 우선적으로 배향되어 성장되는 것을 확인하였으며, RF 출력에 따라 결정성이 개선되고 동시에 압축응력이 존재하게 됨을 알 수 있었다.

측정된 X 선 회절패턴으로부터 Bragg의 회절공식과 육방정 결정에 대한 면간간격과 밀러지수 사이의 관계식¹²⁾

$$\frac{1}{d^2} = \frac{3}{4} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{1}{c^2} \quad (1)$$

을 적용하여 구해진 C-축의 격자상수는 RF 출력이 200 W일 때 0.524 nm이었고, 500 W일 때 0.526 nm로 증가하였으며, 이와 같은 격자상수의 변화로부터

$$\sigma = -453.6 \times 10^9 ((c - c_0)/c_0) \quad (2)$$

의 식¹³⁾을 적용하여 계산된 박막 내의 응력은 200 W일 때 -2.789 GPa에서 500 W일 때 -4.444 GPa로 증가하였다. 또한, (0002)면으로부터의 회절선 반치폭은 RF 출력의 증가에 따라 0.440° 에서 0.285° 로 감소하였으며, 이와 같은 반치폭으로부터 ZnO 박막을 구성하는 미소결정의 크기는

$$D = \frac{0.94\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3)$$

의 식을 이용하여 구할 수 있으며, 그 값은 19.7 nm에서 30.4 nm로 증가하였다. 이와 같이 RF 출력을 달리하여 성장시킨 ZnO 박막의 두께와 함께 X 선 회절 패턴에서

Table 1. XRD characteristic parameters of ZnO thin films grown with different RF powers.

RF power (W)	Thickness (nm)	Angle 2θ (degree)	c-axis lattice parameter(nm)	Stress (GPa)	FWHM (degree)	Crystallite size(nm)
200	29	34.218	0.5237	-2.789	0.440	19.7
300	56	34.195	0.5240	-3.050	0.340	25.5
400	82	34.177	0.5243	-3.312	0.291	29.8
500	119	34.088	0.5256	-4.444	0.285	30.4

*Data from (002) diffraction peak (JCPDS 36-1451 $\alpha = 0.3249$ nm, $c = 0.5205$ nm)

의 회절선 위치와 반치폭 및 이로부터 얻어진 몇 가지 자료를 정리한 값을 Table 1에 나타내었다.

X 선 회절선의 반치폭은 박막의 결정의 특성을 평가하는 척도로서, 조성의 불균일, 전위, 불순물 등 결정결함과 응력 등에 의해 반치폭이 증가하는 것으로 알려져 있다.¹²⁾ RF 스퍼터링법으로 ZnO 박막을 성장하는데 있어서 이온화 에너지가 Zn 원자는 906.4 kJ/mol 로 산소 원자의 1319.9 kJ/mol 보다 작기 때문에 RF 출력이 증가함에 따라 Zn 원자의 스퍼터율이 높아져 박막을 구성하는 Zn의 양이 증가하며,¹⁴⁾ 이로 인해 산소원자 보다 지름이 큰 과잉된 Zn 원자들이 격자사이에 존재하게 됨으로써 면간 간격을 넓히게 되어 응력을 발생시키고 격자상수의 변화와 함께 변형율을 증가시켜 반치폭은 증가하게 된다. 그러나 본 실험에서는 RF 출력이 증가함에 따라 반치폭이 감소하였는데, 이는 RF 출력의 증가에 따라 스퍼터율이 증가함으로써 성장되는 ZnO 박막 두께의 증가와 함께 결정립과 미소결정립의 크기가 증가하고, ZnO 박막 내에 존재하는 결정결함이 감소하여 결정성이 향상되었기 때문이라 여겨진다.

Fig. 5는 ZnO 박막에 대해 상온에서 측정된 전자농도와 이동도 및 비저항을 RF 출력에 대하여 나타낸 것이다. RF 출력을 달리하여 성장시킨 ZnO 박막의 전기전도형은 n형이었고, 전자농도는 RF 출력이 200 W일 때 $1.40 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 이었고, 400 W일 때 $6.98 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 로 가장 적은 값을 보인 후 500 W에서 $1.35 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 로 다시 증가하였다. 한편 전기비저항은 RF 출력에 따라 $1.82 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 에서 $23.57 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 증가하였고, 이동도는 $24.47 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 에서 $1.96 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 로 감소하였다. 이와 같은 전기적 성질의 변화는, RF 출력이 증가함에 따라 결정결함이 적고 결정립의 크기가 증가하게 됨으로써 전기전도에 기여하는 산소공공의 농도가 감소하여 ZnO 박막의 전자농도가 감소하고, RF 출력이 500 W에서는 Zn 원자가 과잉으로 격자간 원자로 박막 내에 존재하여 전자농도가 다시 증가한 것으로 여겨지며, ZnO

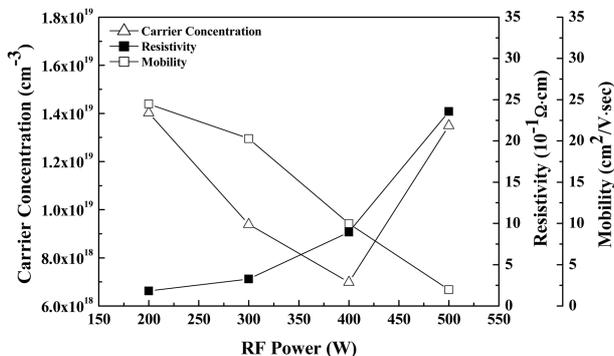


Fig. 5. Electrical properties of ZnO thin films grown with different RF powers.

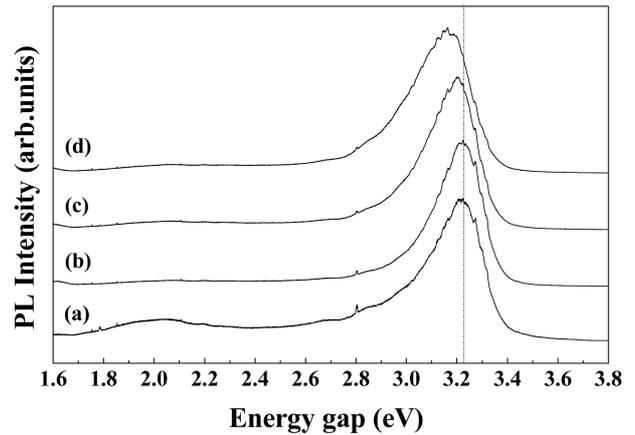


Fig. 6. PL spectra measured at room temperature for ZnO thin films grown with various values of RF powers. (a) 200 W, (b) 300 W, (c) 400 W and (d) 500 W.

박막의 결정성이 개선됨에도 불구하고 이동도가 감소하고, 비저항이 증가하는 것은 전자농도의 감소와 함께 RF 출력에 따른 박막의 표면 거칠기 증가와 결정립 크기가 불균일하게 되어 전자들의 이동이 방해 받기 때문으로 여겨진다.

Fig. 6은 RF 출력을 달리하여 성장시킨 ZnO 박막에 대해 상온에서 측정된 PL 스펙트럼을 나타낸 것이다. ZnO의 PL 스펙트럼은 3.2 eV 부근에서의 에너지 밴드갭 부근 발광과 함께 200 W에서는 2.0 eV 부근에서 약한 신호의 깊은 준위로부터의 발광이 관찰되었다. RF 출력이 증가함에 따라 에너지갭 부근에서의 발광 강도가 증가하였으며 반치폭이 증가함과 동시에 red-shift하였다. 이는 200 W에서 깊은 준위의 발광이 관찰되지만 RF 출력이 증가함에 따라 박막의 두께가 증가하고 결정질이 향상되어 에너지 밴드갭 부근의 발광강도가 증가하면서 깊은 준위의 발광이 관찰되지 않은 것이다. 또한, 과잉된 Zn 원자들이 ZnO의 전도대 아래에 얇은 에너지 준위를 형성하게 되고, 얇은 준위를 통한 재결합에 의해 PL 피크가 red-shift하게 하게 된다.¹⁵⁾ 즉, RF 스퍼터링법으로 ZnO 박막을 성장하는데 RF 출력이 증가함에 따라 Zn 원자의 스퍼터율이 높아져 박막을 구성하는 Zn의 양이 증가하며, 이로 인해 과잉된 Zn 원자들이 PL 특성에 영향을 미치게 된다.

4. 결 론

RF 스퍼터링법을 이용하여 사파이어 기판위에 RF 출력을 달리하여 ZnO를 성장시키고, ZnO의 구조적 특성과 전기적·광학적 성질을 조사하였다.

사파이어 기판위에 성장된 ZnO의 박막은 (0002)면 방향, 즉 C-축 방향으로 우선 배향되어 성장되었고, RF 출

력이 200 W에서 500 W로 증가함에 따라 X선 회절각이 34.218°부터 34.088°까지 변화되었고, 반치폭이 0.440°에서 0.285°로 감소하였으며, 반치폭으로 부터 구한 미소결정의 크기는 19.7 nm에서 30.4 nm로 증가하였다. ZnO 박막의 전기전도형은 n형이었고, 운반자농도는 RF 출력이 200 W일 때 $1.40 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 이었고, 400 W일 때 $6.98 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 로 가장 적은 값을 보인 후 500 W에서 $1.35 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 로 다시 증가하였다. 한편 전기비저항은 RF 출력에 따라 $1.82 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 에서 $23.57 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 증가하였고, 이동도는 $24.47 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 에서 $1.96 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 로 감소하였다. 상온에서의 PL 스펙트럼은 3.2 eV 부근에서의 에너지 밴드갭 부근 발광과 2.0 eV 부근에서의 깊은 준위로부터의 발광으로 구성되었으며, RF 출력에 따라 에너지갭 부근에서의 발광 강도와 반치폭이 증가함과 동시에 red-shift하였다.

이와 같이 사파이어 기판 위에 ZnO 박막을 RF 스퍼터링법으로 성장함에 있어 RF 출력이 증가함에 따라 ZnO 박막의 결정성은 향상되지만, 과잉된 Zn의 영향으로 박막의 구조적특성과 전기·광학적 성질에 크게 영향을 미치게 됨을 알 수 있었으며, 이는 LED 소자의 제작에 있어서 특성을 저하시키는 요인으로 작용할 것으로 여겨진다.

참 고 문 헌

1. Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. j. Cho and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.*, **98**, 041301 (2005).
2. K. Maeda, M. Sato, I. Niikura and T. Fukuda, *Semicond. Sci. Technol.*, **20**, S49 (2005).
3. Y. S. Choi, J. W. Kang, D. K. Hwang and S. J. Park, *IEEE. Trans. Electron. Dev.*, **57**, 26 (2010).
4. I. S. Jeong, J. H. Kim and S. Im, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2946 (2003).
5. Y. I. Alivov, Ü. Özgür, S. Doğan, D. Johnstone, V. Avrutin, N. Onojima, C. Liu, J. Xie, Q. Fan and H. Morkoç, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 241108 (2005).
6. S. P. Chang, C. Y. Lu, S. J. Chang, Y. Z. Chiou, C. L. Hsu, P. Y. Su and T. J. Hsueh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 01AJ05 (2011).
7. Y. Liu, C. R. Gorla, S. Liang, N. Emanetoglu, Y. Lu, H. Shen and M. Wraback, *J. Electron. Mater.*, **29**, 69 (2000).
8. A. El-Shaer, A. Che Mofor, A. Bakin, M. Kreye and A. Waag, *Superlattices Microstruct.*, **38**, 265 (2005).
9. M. K. Wu, Y. T. Shih, W. C. Li, H. C. Chen, M. J. Chen, H. Kuan, J. R. Yang and M. Shiojiri, *IEEE. Photon. Tech. Lett.*, **20**, 1772 (2008).
10. M. J. Brett and R. R. Parsons, *J. Mater. Sci.*, **22**, 3611 (1987).
11. P. R. Guduru, E. Chason and L. B. Freund, *J. Mech. Phys. Solid.*, **51**, 2127 (2003).
12. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 1st ed., p. 88, Addison-Wesley, MA, USA (1956).
13. W. T. Lim and C. H. Lee, *Thin Solid Films*, **353**, 12 (1999).
14. K. Wasa, M. Kitabatake and H. Adachi, *Thin Film Materials Technology*, p. 72, Springer & William Andrew Pub., NY, USA (2004).
15. A. B. Djurišić and Y. H. Leung, *Small*, **2**, 944 (2006).