

Si 기판 위에 증착된 ZnO막의 열처리 효과에 대한 구조적, 광학적 특성

이주영 · 김홍승* · 이정윤 · 장지호 · 안형수 · 양민 · 이삼녕

한국해양대학교 공과대학 응용과학부, 부산 606-791

(2004년 2월 5일 받음, 2004년 4월 30일 최종수정본 받음)

Si (111) 기판 위에 RF-스퍼터링 방법으로 ZnO 박막을 상온에서 증착한 후 H₂O 분위기에서 각각 700, 800, 900 °C의 온도로 열처리하였다. ZnO 박막들의 구조적, 광학적 특성을 조사하기 위하여 AFM(atomic force microscope), XRD(X-ray diffraction), 그리고 PL(photoluminescence)를 이용하였다. 열처리 온도가 증가할수록 보다 좋은 결정성의 ZnO 박막을 얻을 수 있었으나 900 °C 이상의 열처리에서는 ZnO 박막의 표면 증발이 일어나게 되어 표면이 거칠어지고 아일랜드(islands)의 크기도 줄어들게 되는 것으로 보인다.

PACS numbers: 61,81

Keywords: ZnO, 열처리, XRD, PL, AFM

I. 서 론

ZnO 박막은 육방정계 우르짜이트(hexagonal wurtzite) 형태의 II-VI 족 화합물 반도체로서 결정구조의 이방성, 비화학량론적 결합구조, 넓은 띠 간격, 광학적 투광성, 그리고 큰 압전상수 등의 특성을 가진다. ZnO 결정은 박막화하여 압전 특성을 이용한 탄성 표면파(Surface Acoustic Wave, SAW) 필터, 가스 센서, 발광 소자 및 투명 전도막 등에 널리 활용되고 있다 [1]. 특히, 청색광과 단파장의 빛을 발광할 수 있는 소자는 디스플레이나 차세대 DVD(Digital Versatile Disc)의 발광 소자로 그 중요성이 증대되고 있다. ZnO는 3.37 eV의 직접 천이형 에너지 띠 간격(direct energy band gap)과 60 meV의 엑시톤 결합 에너지(exciton binding energy)를 가지고 있어 고효율의 발광 다이오드(Light Emitting Diode, LED)와 자외선 레이저 다이오드(Laser Diode, LD)의 제조에 적합하다. 현재 ZnO에 관한 연구는 아직 초기 단계로 고품질의 발광 다이오드나 레이저 다이오드는 아직 이루어져 있지 않지만, 청색이나 자외선(Ultraviolet, UV) 영역의 발광소자가 ZnO에서 실현될 경우, 수십 기가 비트 급 이상의 고밀도 정보저장장과 재생을 필요로 하는 DVD 등과 같은 디바이스 산업에 큰 변화를 가져올 수 있으며 광통신에 응용될 경우 그 전송속도를 현재 사용하고 있는 적외선 레이저를 이용한 방법에 비해 수 배 이상 증진될 수 있을 것으로 예상된다. 그리고 청색 발광에서 화

학적으로 단결정이 불안정하다거나 결정 성장이 어렵다는 단점을 안고 있는 SiC, GaN와 같은 화합물 반도체를 ZnO로 대체할 수 있기 때문에 광소자 분야에 큰 혁신을 가져올 것으로 기대된다.

우수한 결정성의 ZnO를 제작하기 위하여 스퍼터 [3], 화학기상증착 [4], 진공열증착 [5] 등 여러가지 증착법이 사용되고 있으며 그 중 화학기상증착법과 스퍼터링 방법이 널리 사용되고 있다. 특히 스퍼터링 방법은 화학기상법에 비해 장치가 단순하고 박막의 물성 조절이 쉽고 대면적 증착이 용이하므로 ZnO 박막의 제작에 주류를 이루고 있다 [6].

본 연구에서는 Si(111) 기판 위에 상온에서 ZnO 박막을 스퍼터링 방법을 이용하여 증착하고 보다 더 양질의 박막을 만들기 위하여 열산화로(thermal oxidation furnace)에서 고온인 700, 800 그리고 900 °C의 온도에서 열처리를 하여 표면 형상 및 배향성의 변화 등의 구조적 특성과 광학적 특성을 측정하여 열처리 효과에 따른 ZnO 박막의 결정성을 알아보았다.

II. Si 기판 위의 ZnO 박막의 증착과 열처리

본 실험에서는 Si(111) 기판 위에 RF-스퍼터 장치로 이용하여 ZnO 박막을 증착하였다. ZnO 박막을 증착하기 전에 Si 기판은 아세톤과 메탄올 용액에 초음파 세척을 하였으며 유기 세척이 끝난 후 NH₄OH : H₂O₂ : H₂O(1 : 1 : 3) 용액에서 표면처리하고 불산을 이용하여

*E-mail: hongseung@hhu.ac.kr

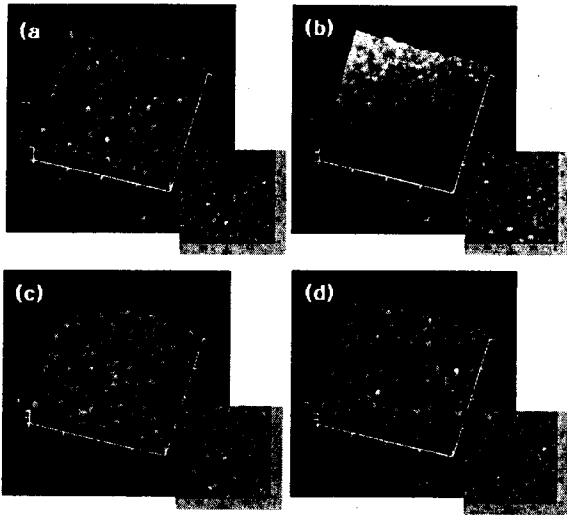


Fig. 1. AFM surface images of ZnO films with different annealing temperatures (a) as-dep. ZnO (b) 700 °C annealing (c) 800 °C annealing and (d) 900 °C annealing.

Si 기판 위의 자연 산화막을 제거하였다. 산화막을 제거하고 곧바로 스퍼터 장치에 시료를 장착하였고 타겟으로는 ZnO를 사용하였으며 스퍼터링 가스로 Ar이 사용되었고 증착 전 챔버 내에 약 $10^{-5} \sim 10^{-5}$ Torr까지 진공을 유지하였다. 증착은 상온에서 이루어졌으며 RF 파워는 200 W, Ar 가스의 유량은 50 sccm 그리고 챔버 내의 압력은 5 mTorr로 유지하였다. 증착하기 전에 ZnO 타겟 표면의 오염을 제거하기 위해 20분 이상 에비스퍼터링을 한 뒤 서터를 열고 15분 정도 증착을 하여 100 nm 두께의 ZnO 박막을 증착하였다. 증착이 끝난 후에는 바로 열산화로(thermal oxidation furnace)에 장착하여 열처리 하였다. 열처리는 먼저 열산화로 내부에 H₂O를 가열하여 생긴 수증기를 캐리어 가스 N₂로 흘려주어 H₂O 분위기로 만들어주고, 열처리 하고자 하는 온도까지 올라가면 입구를 열고 시료를 장착하여 H₂O 분위기에서 약 2시간 동안 700, 800 그리고 900 °C의 온도로 열처리 하였다.

증착과 열처리 후 구조적 특성을 알아보기 위하여 AFM(atomic force microscope) 장비로 아일랜드의 크기, 표면 상태 그리고 표면 거칠기 등을 알아보았고, XRD(x-ray diffraction) θ -2 θ 방식으로 30 ~ 65°까지 측정하여 결정구조 및 배향성을 알아보았고 He-Cd 레이저를 사용한 PL(photoluminescence) 장비로 광학적 특성을 알아보았다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Si(111) 기판 위에 RF-스퍼터를 이용하여 약 70 nm의 두께로 증착한 ZnO 박막 및 열산화로(thermal oxidation furnace)에서 700, 800 그리고 900 °C에서 H₂O 분위기로 2시간 동안 열처리한 ZnO 박막들의 표면 형상들을 AFM으로 관찰한 사진들이다. 1(a)는 열처리 전의 ZnO 박막의 표면 형상으로 크고 작은 아일랜드들이 공존하는 불균일한 아일랜드 구조가 관찰되고, 1(b)와 1(c)에서는 열처리 온도가 높아질수록 둥근 형태와 균일한 크기를 가진 아일랜드들로 변화되고 아일랜드의 평균 크기 또한 증가하고 있는 모습이 관찰된다. 그러나 900 °C에서 열처리한 1(d) 결과에서는 아일랜드의 평균 크기가 줄어들었으며 아일랜드 크기와 형태의 불균일성이 다시 증가되었음을 볼 수 있다. 위의 AFM의 결과로부터 얻은 각 조건에 대한 평균 아일랜드 크기와 제곱 평균 제곱근(root mean square, rms) 표면 거칠기를 Fig. 2에 나타내었다. 열처리 하지 않은 ZnO 박막의 평균 아일랜드 크기는 110 nm이며 표면 거칠기는 5.1 nm이고 700, 800 그리고 900 °C의 온도로 열처리한 ZnO 박막의 아일랜드 크기는 각각 140, 155, 139 nm이고, 표면 거칠기는 각각 4.3, 4.8, 그리고 6.0 nm이다. Wang 등은 [7] Si 위에 필터음극 진공장비(filtered cathodic vacuum, FCVA) 방법으

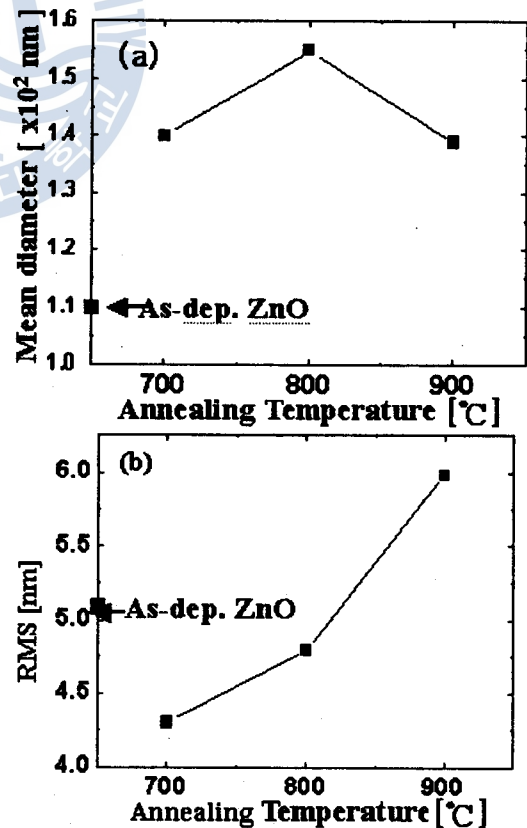


Fig. 2. (a) island size of ZnO films and (b) surface roughness of ZnO films with different annealing temperatures.

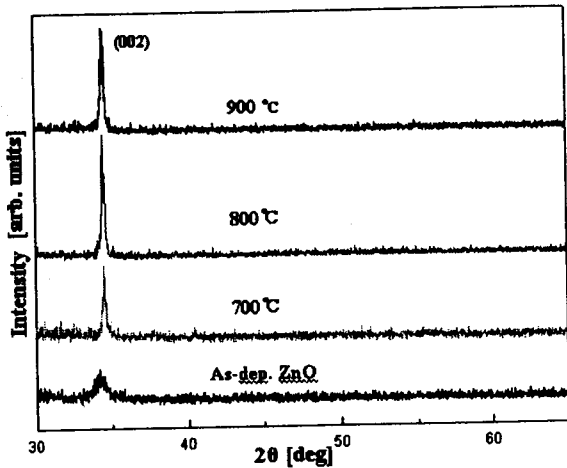


Fig. 3. XRD spectra of ZnO films with different annealing temperatures.

로 상온에서 200 nm 두께의 Zn 막을 증착하고, 열배관로(thermal tube furnace)로 320에서 1000 °C까지의 온도로 열처리하여 ZnO 박막을 만들어 21에서 64 nm 정도의 아일랜드 크기를 얻었다. 그리고 Cho 등은 [8] 실리카 기판위에 전자관 스퍼터 방법으로 200 nm 두께의 Zn 금속막을 상온에서 증착하였고 열산화로(thermal oxidation furnace)에서 1 atm의 산소 분위기로 300에서 1000 °C 까지 열처리 하여 ZnO 박막을 만들어 18에서 61 nm의 아일랜드 크기를 얻었다. 그러나 본 실험에서는 100 nm 두께의 ZnO 박막에서 약 150 nm 정도의 아주 큰 아일랜드 크기를 얻어낼 수 있었다. 아일랜드 크기는 800 °C 까지 증가하고 900 °C에서는 0.1 nm 정도 감소되었다. 표면 거칠기는 700 °C가 가장 낮았고 800 °C에서는 0.2 nm 정도 증가했고 900 °C에서는 표면 거칠기가 1.2 nm 정도 급격하게 증가하여 열처리 하기 전보다 더 높아졌다. 이런 현상을 가지게 되는 것은 먼저 재결정화와 결정성장 현상으로 생각해 볼 수 있다. ZnO 박막을 스퍼터링으로 증착할 때 기판 온도를 상온으로 유지하고 있어 비정질상과 결정상이 혼합된 형태의 박막이 형성된 것으로 보이며, 이후 고온에서의 열처리 과정을 통하여 비정질상의 결정화가 일어나게 되고 또한 결정립들의 재결정성장이 일어나게 되는 것으로 보인다. 이는 Zn를 증착한 후 열처리 과정을 통해 산화시키는 경우 열처리 온도가 증가할수록 결정립 크기가 커지는 결정성장을 한다고 보고한 Wang의 결과와 일치하였다. 그러나 본 실험에서는 900 °C 이상의 온도에서는 표면이 거칠어지며 아일랜드 크기가 작아지는 결과를 얻었고 이는 900 °C 이상의 온도에서는 표면 증발 현상이 일어난 것으로 보이며 그로 인해 표면의 거칠기가 증가하게 되고 아일랜드의 크기도 수 nm 정도 감소하는 것으로 생각된다.

Fig. 3은 Si 기판 위에 증착된 ZnO 박막을 각각의 온도에 따라 열처리한 XRD 패턴이다. ZnO 박막의 XRD 패턴에서는 상온에서 증착된 박막에서부터 각각의 온도에서 열처리한 박막 모두 2θ 는 30°부터 65°까지 동일하게 34.4°의 하나의 피크가 나타났는데 이것은 육방정(hexagonal) ZnO 결정구조의 (002) 면의 의한 피크와 일치하는 것이며 ZnO 결정의 a-축 방향이 이 Si(111) 기판면과 평행하게 놓여 있고 c-축 방향이 수직 방향임을 의미한다. (002) 피크의 강도는 열처리 및 열처리 온도에 따라 피크 강도의 차이를 보이고 있었으며, 800 °C에서 가장 강한 강도를 보여 주었고 이때의 (002) 피크 강도를 기준으로 하여 규격화한 결과 Fig. 4에서와 같이 0.24, 0.65, 1.0 그리고 0.80의 비율을 보여주고 있다. 그리고 열처리 온도가 증가함에 따라 피크의 반치폭이 1.44, 0.21, 0.19, 0.70°의 크기로 변화하고 피크 강도도 커지게 되는데 이것은 아일랜드 크기가 더 커지고 결정질이 향상되었기 때문으로 볼 수 있으며, 이는 위에서 언급한 결정화에 의한 것으로 보인다. 박막에서의 XRD의 피크 강도는 박막의 두께에 영향을 받는데 900 °C 이상의 열처리는 앞서 제시한 표면 증발 현상으로 인해 박막

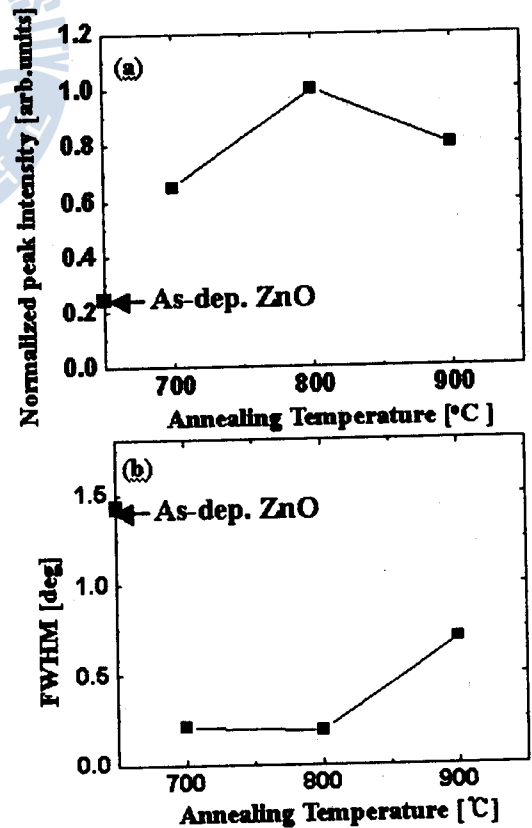


Fig. 4. (a) XRD peak intensity and (b) FWHM of ZnO films with different annealing temperatures.

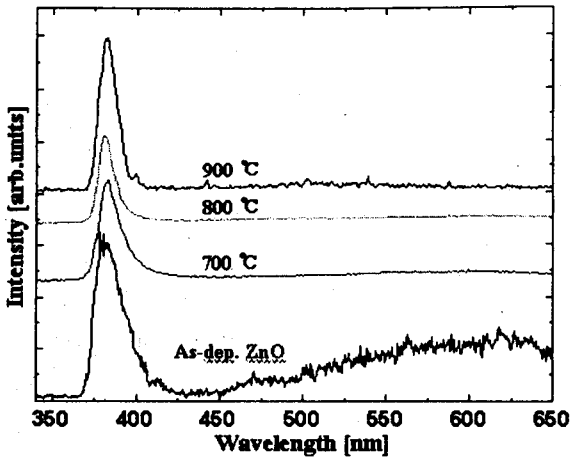


Fig. 5. PL spectra of ZnO films with different annealing temperatures.

의 두께가 줄어들어 (002) 면의 피크 강도가 줄어든 것으로 사료된다.

Fig. 5는 각각 다른 온도로 열처리된 ZnO 박막의 340 ~ 650 nm의 파장 범위 내에서 측정된 PL 스펙트럼이다. 일반적으로 ZnO는 세가지 주요한 PL 피크를 가지는 것으로 알려져 있다. 자유 엑시톤 방출(free exciton emis-

sion)에서 나타나는 380 nm 근처의 UV near-band-edge emission 피크와 결함과 관련된 deep level emission에서 나타나는 510 nm 근처의 녹색 발광(green emission) 피크, 650 nm 근처의 적색 발광(red emission) 피크가 있다 [9-11]. 일반적으로 녹색과 적색 발광은 산소 빈자리(oxygen vacancy)와 ZnO 격자 사이의 Zn 이온과 관련이 있는 것으로 알려져 있다 [13,14]. 본 실험에서는 증착한 ZnO 박막은 열처리 하기 전에 390 nm 근처의 UV 발광 피크와 650 nm 근처의 적색 발광 피크가 관찰된다. 하지만 열처리 후에 UV 발광피크와 적색 발광 피크는 2.3, 10, 12.5, 35.8의 비율로 열처리 온도가 높아질수록 적색 발광 피크가 사라지는데 이것은 H₂O 분위기의 열처리를 통하여 수증기에 포함된 산소로 인해 산소 빈자리가 억제된 것으로 보인다. Fig. 6은 열처리 온도에 따른 피크의 파장의 변화와 최대 반치폭(Full Width at Half maximum, FWHM)을 보여준다. 열처리 온도가 증가할수록 피크 파장이 390 nm에서 380 nm 근처로 이동하며 반치폭도 34.5 nm에서 14 nm로 급격히 줄어드는 것을 볼 수 있다. 700 °C 이상에서 주 피크가 380 nm 근처로 가는 것은 열처리로 양질의 ZnO 박막을 얻었음을 보여주며 열처리 온도가 증가하면서 반치폭이 작아지는 것은 ZnO 박막 내부에 전위(dislocation)가 줄어들고 열처리로 인해 결정성이 점차 좋아진 것으로 보인다.

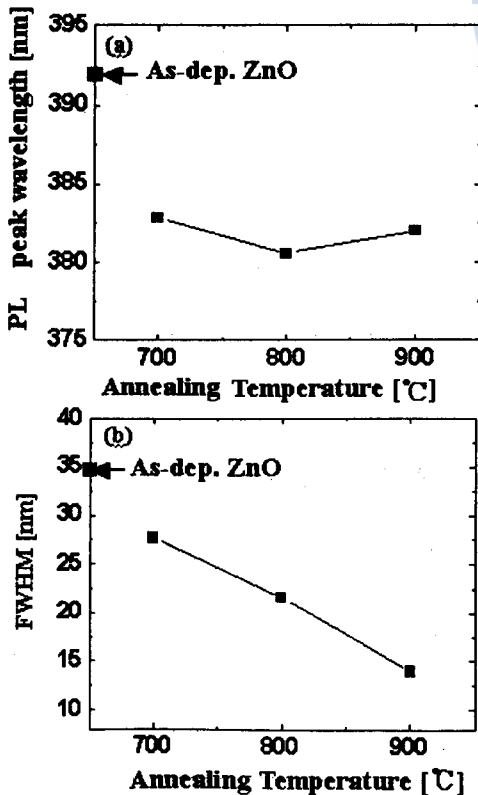


Fig. 6. (a) PL peak position and (b) FWHM variation of ZnO films with different annealing temperatures.

IV. 결 론

Si(111) 기판 위에 상온에서 증착된 ZnO 박막의 열처리 효과에 대하여 구조적, 광학적 특성을 연구하였다. 스퍼터링 방법을 이용하여 ZnO 박막을 약 100 nm의 두께로 증착하고 열산화로(thermal oxidation furnace)에서 H₂O 분위기로 700, 800 그리고 900 °C의 온도로 2시간 동안 열처리를 하였다. ZnO 박막의 AFM, XRD와 PL을 측정해 본 결과로부터 열처리 온도가 높아질수록 더 좋은 결정성을 가진 ZnO 박막을 얻을 수 있었다. 그러나 900 °C 이상의 온도에서는 표면 증발 현상으로 인해 표면 형상이 나빠지고 c-축 배향성 역시 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R05-2002-000-00392-0) 지원으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] Yasuhiro Igasaki and Hiromi Saito, *J. Appl. Phys.* **69**, 2191 (1991).
- [2] P. Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki and H. Koinuma, *Solid State Commun.* **103**, 459 (1997).
- [3] B. J. Kim and N-H Cho, *J. Korean Ceramic Soc.* **34**, 1227 (1997).
- [4] M. A. L. John, S. Fujita, W. H. Rowland, W. C. Hughes, J. W. Cook and J. F. Schetzina, *J. Electronic Materials*, **25**, 855 (1996).
- [5] T. Mitsuyu, S. One and K. Wasa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 99 (1981).
- [6] Y. Z. Yoo, K. K. Kim, J. Cho, S. J. Park, H. J. Jung and W. K. Choi, *J. Korean Phys. Soc.* **12**, 2 (1999).
- [7] Y. G. Wang, S. P. Lau, H. H. Lee, S. F. Yu, B. K. Tay, X. H. Zhang and H. H. Hng, *J. Appl. Phys.* **94**, 1 (2003).
- [8] S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G. K. L. Wong and J. B. Ketterson, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 18 (1999).
- [9] S. Bethke, H. Pan and B. W. Wesseis, *Appl. Phys. Lett.* **5**, 138 (1998).
- [10] Y. Chen, D. M. Bagnall, H. J. Koh, K. T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu and T. Yao, *J. Appl. Phys.* **84**, 3912 (1998).
- [11] P. Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wang, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma and Y. Segawa, *Solid State Commun.* **103**, 459 (1997).
- [12] L. Spanhel and M. A. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 2826 (1991).
- [13] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, M. Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto and T. Yao, *J. Cryst. Growth*, **184**, 605 (1998).
- [14] S. A. Studenikin, N. Golego and M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* **84**, 2287 (1998).

Structural and Optical Properties of Thermally Annealed ZnO Films Deposited on Si Substrates

J. Y. LEE, H. S. KIM,* J. Y. YI, J. H. CHANG, H. S. AHN, M. YANG and S. N. YI

Department of Applied Sciences, Korea Maritime University, Busan 606-791

(Received 5 February 2004, in final form 30 April 2004)

Zinc-oxide(ZnO) films were deposited on Si (111) substrates by using radio-frequency (rf) sputtering at a room temperature and were then annealed in a H₂O ambient at temperatures between 700 and 900 °C for 2 hrs. The effects of thermal annealing on the structural and the optical properties of the ZnO films were investigated by using atomic force microscopy, X-ray diffraction, and photoluminescence. According to our experiments, the quality of the ZnO films was better at higher

annealing temperatures. However, when the ZnO film was annealed at 900 °C, the size of the crystal islands decreased while surface roughness increased, which seemed to be caused by re-evaporation.

PACS numbers: 61.81

Keywords: ZnO, Thermal annealing, AFM(Atomic Force Microscope), PL(Photoluminescence), Structural and optical properties

*E-mail: hongseung@hhu.ac.kr

