

工學碩士 學位論文

Si (111) 基板 위에 蒸着된 ZnO 薄膜의 熱處理

效果에 따른 構造的, 光學的 特性 研究

The structural and optical properties of thermal  
annealed ZnO films deposited on Si (111) substrates

指導教授 金泓承

2005年 2月

韓國海洋大學校 大學院

應用科學府 半導體物理專攻 李宙暎

本 論 文 을 李 宙 暎 의  
工 學 碩 士 學 位 論 文 으 로 認 准 함 .

委 員 長 金 泓 承

委 員 梁 啓

委 員 張 志 豪

2005年 2月

韓 國 海 洋 大 學 校 大 學 院

應 用 科 學 府 半 導 體 物 理 專 攻

## 목 차

Abstract	i
1. 서론	1
2. 이론적 고찰	5
2.1 ZnO의 특성	5
3. 실험	10
3.1 ZnO 박막의 증착	10
3.2 증착한 ZnO 박막의 열처리	10
3.3 스퍼터 (Sputter) 증착법	14
3.4 물성 분석 방법	19
4. 결과 및 고찰	28
4.1 열처리 분위기에 따른 특성 변화	28
4.2 수증기 분위기에서의 박막의 특성	38
4.3 박막 내 산소 농도에 따른 특성 변화	48
5. 결론	58
6. 참고문헌	60

# The structural and optical properties of thermal annealed ZnO films deposited on Si (111) substrates

Ju - Young Lee

Major in Semiconductor Physics

*Graduate School, Korea Maritime University*

**Supervised by Professor Hong Seung Kim**

## Abstract

Zinc oxide films were deposited on Si (111) substrates by radio-frequency (rf) sputtering at a room temperature and annealed in H<sub>2</sub>O, air, N<sub>2</sub> ambient at temperatures between 700, 800 and 900 °C for 2 hrs. The effects of thermal annealing on the structural and optical properties of ZnO films were investigated by atomic force microscope (AFM), X-ray diffraction (XRD), photoluminescence (PL), Auger and transmission electron microscopy (TEM).

# 1. 서 론

현대 사회는 지식 정보화를 추구하고 변화하고 있다. 지식 정보화 사회는 고도의 정보 저장 및 통신 기술이 필수적으로 요구되며 기존의 실리콘 기반 소자의 고성능화 이후에 새로운 기술혁신을 요구하고 있다. 1980년대 이후 광통신에 레이저가 응용되고 1990년대 들어서 GaN, ZnSe, ZnS 등 III-V족 반도체와 II-VI족 화합물 반도체들의 발광 특성에 관한 연구가 활발히 진행되었고 수십 나노미터 크기의 양자우물 구조의 화합물 반도체를 기반으로 하는 녹색 및 청색 LD (laser diode), LED (light emitting diode) 및 백색 광 다이오드가 구현되면서 화합물 반도체는 정보통신에 적합한 소재로 인식되기 시작하였다.

화합물 반도체를 이용한 청색과 자외선 영역의 발광 소자에 대한 연구가 활발히 진행되면서 많은 연구자들은 기존의 발광 소재 (GaN, 6H-SiC)를 근간으로 소자의 성능을 개선하려는 노력 뿐 아니라 기존 물질의 한계를 극복할 수 있는 새로운 발광 소재에 대해 관심을 갖게 되었다. 현재 가장 유력한 대체물질로 주목받고 있는 ZnO 박막은 광학적 투명도가 우수하기 때문에 이미 80년대부터 투명전극으로 사용되어 왔고 배리스터, 압전소자, SAW 필터, 형광체, 가스센서 등 많은 분야에 활용되고 있다[1-3]. 최근 ZnO는 기관용 단결정 성장 [4] 및 에피 박막 성장기술의 발달로 고품위 박막 제조가 가능해지면서 [5-7] 주목받기 시작했으며, 2000년에 들어서는 p형 도핑방법에 관한 논문과 LD, LED 활용에 관한 연구가 진행되어 LD나 LED 등의 광소자

응용 가능성을 제시하는 연구결과가 보고되고 있다 [8,9]. ZnO는 상온에서 3.37 eV의 넓은 밴드갭 에너지를 가지는 직접 천이형 반도체로서 GaN와 동일한 우르짜이트 (hexagonal wurtzite) 구조를 가진다. 또한 GaN의 결합에너지 (22 meV)에 비해 월등히 높은 60 meV의 자유 엑시톤 결합에너지를 가지며 동종 기판이 존재하고 열, 화학적으로 안정한 상태이며 습식 식각이 가능한 장점이 있다.

ZnO 박막을 제조하기 위한 방법에는 스퍼터링 (sputtering), 화학기상증착 (Chemical Vapor Deposition, CVD), 분자빔 에피택시 (Molecular Beam Epitaxy, MBE), 원자층 증착법 (Atomic layer deposition, ALD), 펄스 레이저 증착 (pulsed laser deposition, PLD) 등 매우 다양한 방법들이 사용되고 있다[10-12]. 많은 연구에서 보편적으로 사용되고 있는 스퍼터링법은 증착이 용이하고 저온에서도 증착이 가능하며 대면적의 증착이 가능한 장점이 있으나 증착 시 결함이 발생할 가능성이 높아 결정성이 그리 좋지 못하다. 일반적으로 ZnO 박막을 결함이 없는 단결정으로 성장할 경우 n형 반도체 특성을 갖는 것으로 알려져 있다[12]. 이는 박막이 성장되면서 화학량론적으로 Zn와 O가 1:1로 조성이 되지 못하기 때문이며, 일반적으로 Zn의 과잉이나 O의 부족으로 인해 불순물 발광이 발생하고 광학적 특성이 나빠진다. 고품질의 ZnO 박막의 제조를 위해 이러한 내부결함으로 인한 불순물 발광을 줄이는 것은 중요한 문제로 대두되고 있다. ZnO 박막의 성장을 위한 기판으로는 Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaF<sub>2</sub>, GaAs 등이 사용되며 현재 가장 많이 사용하고

있는  $\text{Al}_2\text{O}_3$  기판은 절연체이기 때문에 전극 형성 공정이 복잡하고 단위 면적 당 소자 수율이 낮아지는 단점을 가지고 있다.[13,14]. 한편 Si 기판은 대면적화가 용이하고 기판 가격이 경제적이며 사파이어와 달리 좋은 열 및 전기 전도도를 가지며 광소자의 제작 시에 전극 형성이 용이하다는 장점을 가지고 있다[15].

최근의 ZnO 연구는 매우 활성화 되고 있는데 Reynold 등은 고품질의 GaN를 성장하기 위해 기판물질로서 ZnO를 연구하기 시작하여, GaN와 ZnO의 유사성을 바탕으로 GaN에서의 가시광선 영역의 발광과 ZnO에서의 가시광선 영역의 발광을 비교 분석하였다[16]. 또한 X. Yang 등은  $\text{Al}_2\text{O}_3$  기판 위에 MOCVD로 ZnO를 증착한 후 산소 분위기와 진공에서 열처리하여 녹색 발광이 Zn 공공 ( $V_{\text{Zn}}$ )과 관련되어 있다고 발표하였으며 [17], B. Lin 등은 Si 기판위에 스퍼터링 방법으로 ZnO를 증착하고 대기, 산소, 질소 분위기에서 열처리하여 녹색 발광이 O 반자리 결함 ( $O_{\text{Zn}}$ )과 관련되어 있음을 확인하였고[18] Vanheusden 등은 녹색 발광이 O 공공 ( $V_{\text{O}}$ )과 관련되어있다고 밝혔다[19]. 그러나 이처럼 많은 연구가 이루어져 왔으나 ZnO 박막을 Si 기판 위에 증착하여 다양한 분위기로 열처리하거나 박막내의 산소 농도와 구조적, 광학적 특성과의 관계에 관한 체계적인 연구는 거의 전무하며 보다 많은 연구가 이루어질 필요성이 있다.

본 연구에서는 Si 기판 위에 ZnO 박막을 증착한 후 양질의 ZnO 박막을 얻기 위해 후열처리를 하고 구조적, 광학적 특성 그리고 박막 내의 산

소 농도를 조사하여 각각의 분위기에서 따른 ZnO 박막의 특성 변화를 관찰하고 박막 내의 산소 농도의 변화와 불순물 발광과의 관계에 대해 연구하였다. Si (111) 기판 위에 스퍼터링 방법을 이용하여 상온에서 ZnO 박막을 증착하고 열산화로 (thermal oxidation furnace)에서 질소, 대기, 그리고 수증기 분위기로 800, 900 °C의 온도에서 열처리한 후 Auger 측정을 하여 박막 내에서 산소량의 변화를 알아보았고 AFM (atomic force microscope), PL (photoluminescence), XRD (X-ray diffraction) 등의 측정을 통하여 구조적, 광학적 특성을 평가하였다.



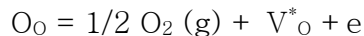
## 2. 이론적 고찰

### 2.1 ZnO의 특성

#### 2.1.1 ZnO의 구조적 특성

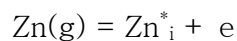
ZnO는 3.37 eV의 넓은 밴드갭 에너지를 갖는 II-VI족 반도체이다. 일반적으로 ZnO는 격자 상수가  $a = 3.24 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.20 \text{ \AA}$ 인 hexagonal wurtzite 구조를 가지며 구조도는 그림 2.1과 같다[1]. ZnO는 박막 성장 시 구조적 결함을 가지고 있는 n형 반도체로 알려져 있으며  $Zn_xO_{1-x}$ 의 산소 결핍형 산화물로 보고되고 있으며 각 층들은 zinc 원자들로 채워져 있고 선택적으로 산소 원자들이 채워진 층을 갖는다. ZnO 결정은 산소 결핍형 산화물이기 때문에 다음과 같이 산소 공공이 존재하거나 침입형 아연이 존재하거나 둘 다 함께 존재하는 결함을 가진다.

1. 정상 격자에서 산소 원자 자리에 산소 원자가 외부의 가스 상으로 이동하면서 산소 공공을 만든다. 이때의 반응식은 다음과 같다.



위의 식과 같이 산소 공공이 이온화 되면서 전자를 방출하며 도너로서 작용한다.

2. 정상 격자에 있는 아연이 침입형 아연가 되고 침입형 아연는 쉽게 다음 식에 의하여 이온화 된다.



이 경우에도 산소 공공과 마찬가지로 도너로서 작용하며 전자를 제공하여 n

형 반도체의 특성을 나타낸다. 산소 공공과 마찬가지로 전도대에서 매우 가까운 준위에 도너 준위가 형성되어 상온에서 쉽게 활성화된다. 침입형 아연의 경우 다음 식에 의한 두 번째 이온화 과정을 거치게 되며 이 과정 역시 전자를 제공하게 된다.

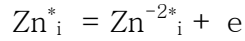
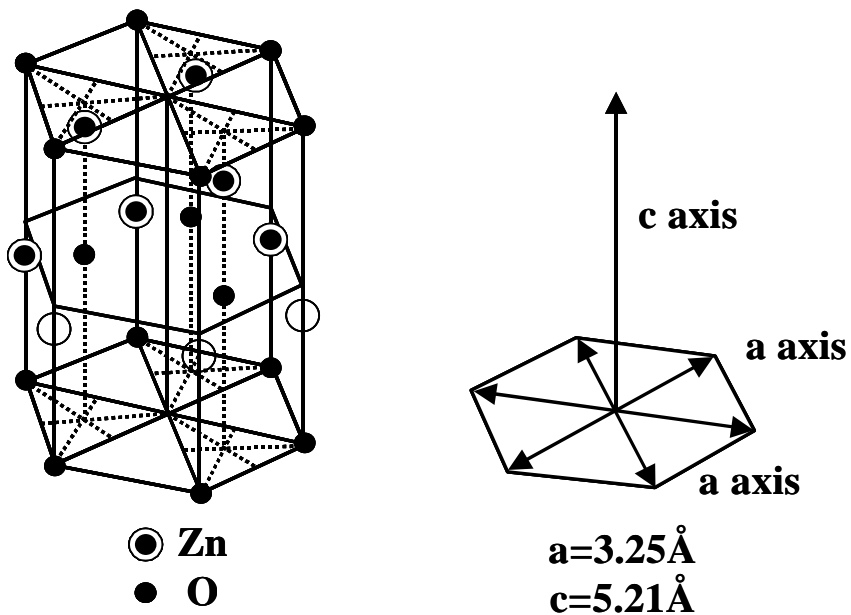


표 3.1은 ZnO의 다양한 물리적 특성을 나타내었다[2].

Physical properties	Values
Crystal structure	Wurtzite
Lattice Constant (Å)	a=3.25, c=5.21
Bandgap $E_g$ (eV)	4K : 3.44, 300K : 3.37
Sublimation point (°C)	1975±25
Resistivity ( $\Omega\text{cm}$ )	$10^{-4} \sim 10^{10}$
Density ( $\text{g/cm}^3$ )	5.67
Heat capacity $C_p$ ( $\text{cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	9.6
Thermal conductivity ( $\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	0.54

표 1 ZnO의 일반적인 특성

(a)



(b)

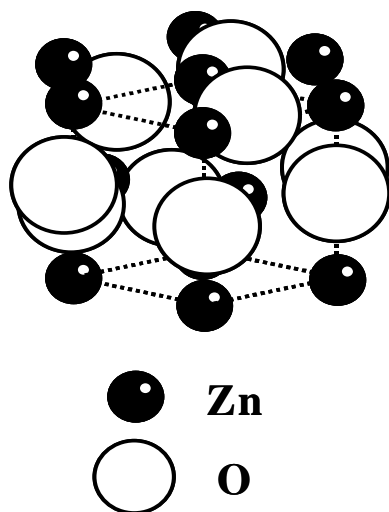


그림 2.1 ZnO 결정 구조 : (a) wurtzite 결정구조, (b) ZnO 모델

## 2.1.2 ZnO의 광학적 특성

ZnO의 광학적 성질은 일반적으로 He-Cd 레이저 ( $\lambda = 325 \text{ nm}$ )나 전자 빔을 이용한 photoluminescence (PL)/cathodoluminescence (CL) 연구를 통하여 주로 이루어지고 있으며 near band edge emission (NBE)와 그림 2.2에서 보듯이 산소 공공, 아연 공공, 그리고 침입형 아연 등의 많은 종류의 결합에 기인한 주황색, 녹색 발광이 관측된다. 흔히 관찰되는 녹색(510 nm, 2.4 eV), 적색 (650 nm, 1.9 eV), 때로는 황색 (590 nm, 2.1 eV) 등에 대한 발광의 원인에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 결합에 의한 발광의 원인으로는 기본적으로 비화학량론과 관련한 공공 및 침입형 결합 등의 내재적 결합 (intrinsic defect)에 기인하는 것과 시료 제작 시 공정상에서 주입되는 불순물에 의한 외부 결합 (extrinsic defect)으로 나눌 수가 있다. 내재적 결합으로는 주로 산소 공공 ( $V_O$ )과 침입형 아연 ( $Zn_i$ )에 의한 도너 준위와 아연 공공 ( $V_{Zn}$ ) 또는 산소 반자리 결합 ( $O_{Zn}$ ) 등에 의해 억셉터 준위가 형성되는 것으로 알려져 있으나 얇은 도너 준위의 원천에 대하여는 아직도 많은 논란이 있다. Kroger 등은[3]  $V_O$ ,  $V_{Zn}$ 이 각각 얇은 도너 및 억셉터 준위와 관련이 있는 것으로 주장하였으나  $V_O$ 는 실험적으로 측정된 적이 없다. 한편 전자상자성 공명법 (electron paramagnetic resonance)에 의해서 측정된 바에 의하면  $V_O$ 는 깊은 도너 준위로 알려진 바도 있다[4]. Vanheusden 등에[5] 의하면 산소 공공의 밀도보다 자유 전하의 밀도가 높아서  $Zn_i$ 과 같은 다른 도너의 원인을 주장하기도 했다. 이외에도 반사율 측

정, 광여기 발광 스펙트럼, 이론적 밴드 계산 등을 통하여 도너, 억셉터의 에너지 준위를 구한 여러 가지 보고가 있고 약간의 에너지 차이를 보인다. ZnO의 녹색 및 오렌지색 발광은 각각 산소 공공 및 아연 침입형 도너 준위에서 억셉터 준위로의 도너-억셉터 전이로 알려지고 있다.

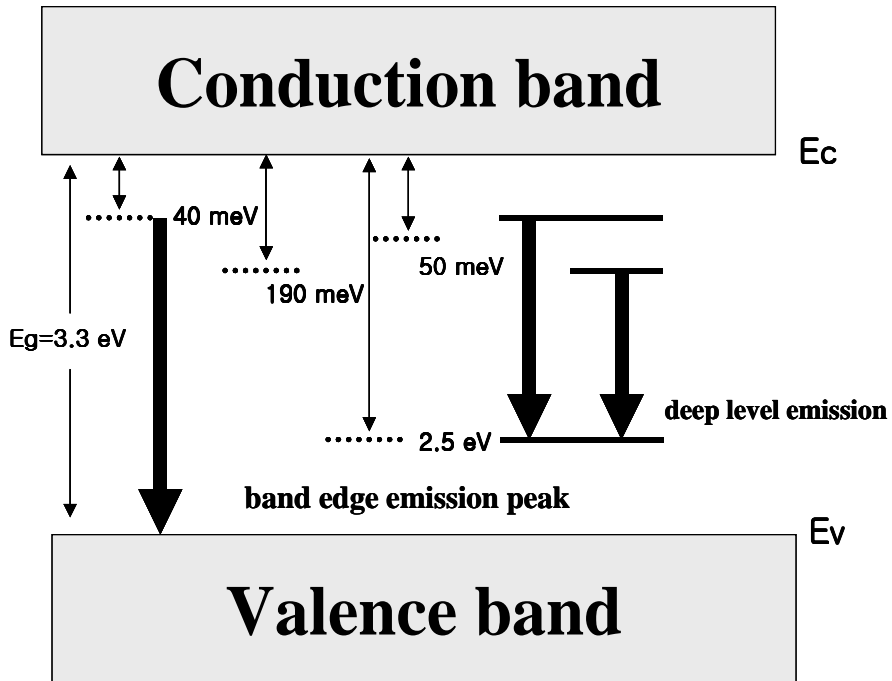


그림 2.2 에너지 밴드와 광학적 변화의 개략도

### 3. 실험

#### 3.1 ZnO 박막의 증착

본 실험에서는 Si (111) 기판 위에 RF-스퍼터 장치를 이용하여 ZnO 박막을 증착하였다. ZnO 박막을 증착하기 전에 Si 기판은 아세톤과 메탄올 용액에 초음파 세척을 하였으며 유기 세척이 끝난 후  $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} (1:1:3)$  용액에서 표면처리하고 불산을 이용하여 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  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  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 예비 스퍼터링을 한 뒤 셔터를 열고 15분 정도 증착을 하여 100 nm 두께의 ZnO 박막을 성장하였다.

#### 3.2 증착한 ZnO 박막의 열처리

증착이 끝난 ZnO 시료는 바로 열산화로 (thermal oxidation furnace)에 장착하여 열처리 하였다. 열산화로는 그림 3.1처럼 구성되어 있으며 각 구간의 온도는 표 2와 같다. 열처리는 먼저 열산화로 내부에 분위기 가스를 흘려주고 열처리 하고자 하는 온도까지 올라가면 입구를 열고 시

료를 장착하여 2시간 동안 열처리 하였다.

각각의 실험에 대한 열처리 조건은 표 3에 나타내었다. 특히 수증기 분위기는 증류수를 가열하여 생긴 수증기를 캐리어 가스인 질소를 이용하여 흘려주어 수증기 분위기로 만들어주었다.

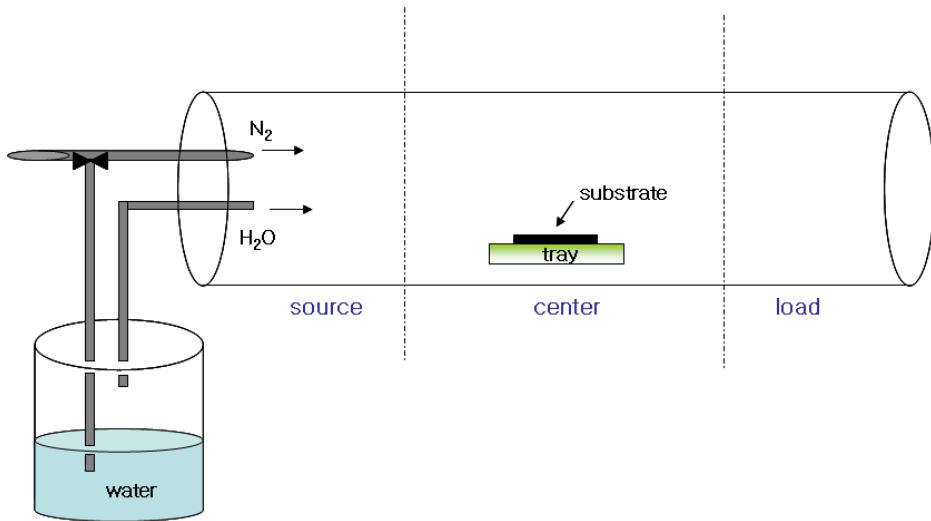


그림 3.1 thermal oxidation furnace 구조

표 2 열처리 온도에 따른 구간별 온도

Annealing Temperature (°C)	load	center	source
600	585	590	585
700	680	693	682
800	780	794	783
900	880	894	884



표 3 실험별 열처리 조건

	열처리 분위기	
	온도 (°C)	분위기
실험 1	800	질소
		대기
		수증기
실험 2	700	수증기
	800	
	900	
실험 3	800	질소
		대기
	900	수증기

### 3.3 스퍼터 (Sputter) 증착법

#### 3.3.1 플라즈마

플라즈마란 물리학적으로 고온에서 음전하를 가진 전자 (electron)와 양전하를 띤 이온 (ion)으로 분리된 기체 상태로 정의하며, 전하 분리도가 상당히 높으면서도 전체적으로는 음과 양의 전하수가 같아 중성을 띤 기체이다. 원거리 작용을 하는 쿨롱힘 (Coulomb force)이 전하 사이에 작용하므로 근거리의 국부 상태 보다는 먼 곳 상태의 영향을 받아서 전체가 움직이는 집단행동을 하는 특성을 지니고 있다. 또한 일반 고체보다 높은 밀도로 압축시킬 수 있고 기체 상태와 같이 낮은 압력에서도 존재할 수도 있다. 진공 챔버 내부 양쪽에 전극이 부착되어 있고, 전극에 전력 (RF나 DC power)를 가해주면 한쪽 전극에서 전자가 방출된다. 방출된 전자의 에너지가 챔버 내부 입자의 이온화 에너지보다 크면 전자 충돌에 의해 입자들은 이온화하게 되며 플라즈마가 발생하게 되는 것이다.

플라즈마 내부에는 크게 3가지 물리적 현상이 발생한다. 첫 번째가 이온화 현상으로 기체 입자가 전극에서 방출된 외부 전자와 충돌하며 전자를 방출하고 이온상태로 천이하는 것이다. 두 번째 물리적 현상은 여기 (excitation) 및 이완 (relaxation)이다. 충돌하는 전자의 에너지가 입자 내부의 전자를 완전히 이탈시킬 만큼 충분하지 않을 때 더 높은 에너지 준위 궤도로 이동시키는 현상을 말한다. 여기된 전자는 에너지적으로 불안정하여 에너지가 작은

원래의 전자 궤도로 회귀하는데 이를 이완현상이라고 한다. 이러한 이완 현상 시 여기 준위와 떨어지는 준위 차이에 해당하는 에너지는 빛으로 방출되는데 플라즈마 방전 시 밝은 빛이 나는 이유는 이러한 전자들의 여기 및 이완 현상이 지속적으로 발생함에 기인한 것이다. 플라즈마 내부에서 발생할 수 있는 세 번째 현상으로 분리 (dissociation)가 있다. 분리는 인입되는 전자의 충돌에 의해 분자 입자들의 결합이 끊어지는 현상을 말한다. 이와 같은 분리 현상에 의해 매우 큰 활성 입자가 만들어지는 것이며 반도체에서는 이런 이유들로 플라즈마를 널리 사용하고 있다.

### 3.3.2 스퍼터링 방법

높은 에너지를 가진 입자의 물리적 충돌에 의해 타겟 (target) 물질이 입자의 형태로 방출되는 현상을 스퍼터링 (sputtering)이라고 하며 그림 3.2는 이러한 스퍼터 장치의 개략도와 공정을 도식화 한 것이다. 그림 3.2에서 보는 것과 같이 증착 소스 타겟과 웨이퍼 기판은 고전압 전원이 연결되어 서로 평행하게 놓여진다. 스퍼터링은 챔버 (chamber) 내의 플라즈마 여기에 의해 타겟 충돌 이온이 만들어진다. 과정을 살펴보면, 챔버를 고진공으로 만들고 낮은 압력의 스퍼터링 기체, 보통 아르곤 (Ar)을 챔버 내부로 흘려준다. DC 또는 RF 전원이 두 전극 사이에 가해지면 음극에서 방출, 가속된 자유 전자가 전극 사이 Ar 원자와 충돌하며 이온화를 시킨다. 이를 이온화 충돌 (ionization collision)이라 하며, 이때 양전하를 가진 아르곤 이온 ( $Ar^+$ )이 만들어진다. 아르곤 이온이 만들어지며 방출하는 전자와 전극에서 공급되

는 전자가 계속적으로 가속 충돌하며 더욱 더 많은 이온을 만들어 내게 되고 한편으로는 전자-이온의 재결합, 전극 및 벽과의 충돌 등으로 인해 자유 전자가 없어지기도 한다. 이렇게 자유 전자의 생성 및 소멸 비율이 같을 때 안정된 평형 상태의 플라즈마가 형성된다. 타겟 부분의 전극이 기판에 비해 (-) 전위로 유지되므로 양전하인 Ar 이온은 소스 타겟 쪽으로 가속되며 강하게 충돌한다. 이러한 Ar 이온의 물리적 충돌에 의해 타겟 물질이 증기 형태로 방출되며 중성 상태의 타겟 증기는 마주보고 있는 웨이퍼 기판에 증착하게 되는 것이다. 스퍼터링에 의한 방법은 물리적 충돌 및 물리적 이동에 의한 증착 공정이므로 거의 모든 물질을 타겟 재료로 사용할 수 있어 매우 다양한 재료의 증착이 가능하고 다중 타겟 (multi target)을 사용하며 증착막의 조성 조절이 매우 용이하다. 또한 공정이 단순하여 비교적 접착성이 우수한 고품질의 박막을 손쉽게 형성시킬 수 있다. 그러나 증착 특성 상 화학 기상 증착 (CVD) 방법에 비해 덮음성 (step coverage)이 나빠 복잡한 형태의 패턴 표면에 균일한 두께의 증착이 어렵다는 단점이 있다.

스퍼터링은 이온을 만들어 주는 방법에 따라 크게 DC와 RF, 그리고 Magnetron 스퍼터링으로 분류할 수 있다. 금속 타겟을 사용하는 DC 스퍼터링법은 - 극과 + 극 사이에 Ar 가스를 주입하여, DC 전압을 걸어 전계가 생기게 하고, - 극에서 상온에서 생성되거나 자연방사선으로부터 생성되는 전자가 전계에 의해 가속된다. 이 방법은 장치와 조작이 간단하다는 장점이 있는 반면, 고전압을 요하여 가격이 증가하고 낮은 증착속도를 가지며

타겟으로부터 다량의 열이 방출되어 기판이 가열되기 때문에 높은 기판 온도를 가진다. 또한 에너지의 비효율성, 박막의 순도 저하 및 부도체 타겟은 사용이 불가능하다는 단점이 있다. RF 스퍼터링법은 타겟이 절연체일 때 RF 전원으로 가스를 방전시켜 플라즈마를 생성하는 방법으로 부도체 박막을 증착시키기 위해 개발된 방법이다. RF 전원 입력을 사용함으로써 부도체 재료를 스퍼터링 할 수 있고, 낮은 압력에서도 사용이 용이하다는 장점이 있다. RF 스퍼터링은 금속, 합금, 산화물, 질화물, 탄화물 등 거의 모든 종류의 타겟 물질을 증착시킬 수 있지만, 생성된 막이 타겟 물질의 조성과 반드시 일치하지 않기 때문에 공정상 정밀한 제어와 주의가 필요하다. 마그네트론 스퍼터링법은 소스 타겟 뒷면에 영구 자석이나 전자석을 배열함으로써, RF 또는 DC 전원에 의해 음극(cathode)에서 방출되는 전자를 자기장의 힘을 이용해 국부적으로 모아 아르곤 기체 원자와의 충돌을 촉진시킴으로써, 이온화 효율을 높이며, 결과적으로 스퍼터링 효율을 크게 높일 수 있는 방법이다. 기판에 대한 전자 충돌이 줄어들고, 결국 증착 속도가 향상되며, 스퍼터 가능 압력도 낮출 수 있다. 유전체 재료의 스퍼터링이 가능하며, 영구 자석의 적절한 배열과 실드의 사용으로 박막 두께의 균일도를 쉽게 조절할 수 있다. 그러나 자기장이 타겟 표면에 수직으로 들어오고 나가게 해야하며, 자기장 근처에서의 선택적인 스퍼터링에 의한 타겟의 소모가 크다는 점, 자성 재료의 스퍼터링이 용이하지 않다는

단점이 지적되고 있다.

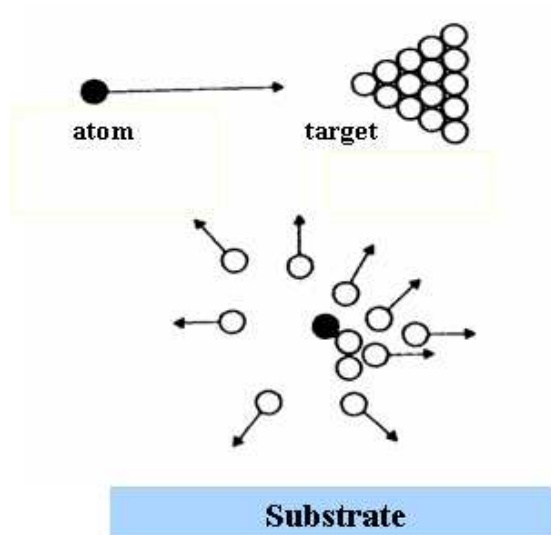
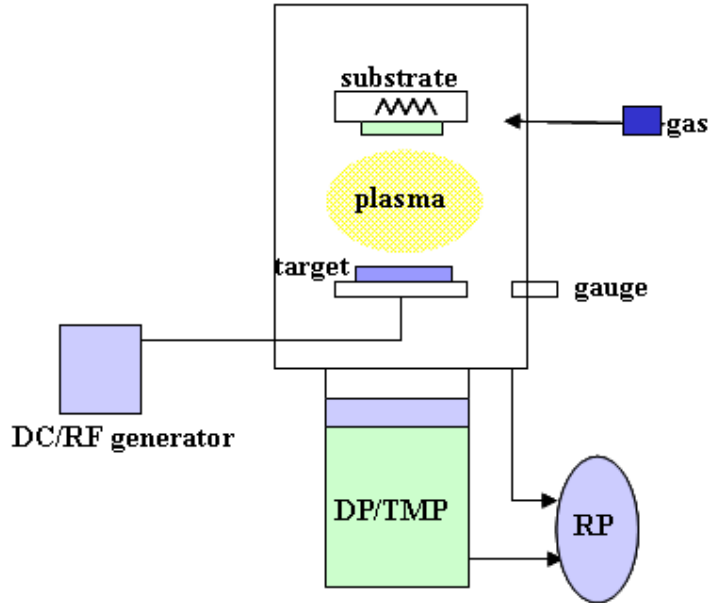


그림 3.2 스퍼터링 장치의 개략도 및 공정 모식도

### 3.4 물성 분석 방법

화합물 반도체에서는 Si, GaAs 등의 결정과 비교해서 아직 매우 많은 결정 결함이 존재한다. 이런 결정구조를 평가하고 결정 성장 과정과의 관계, 가공 공정, 소자 수명 등과의 관계를 명확히 하는 것은 화합물 반도체의 진전에 매우 중요한 것이 된다. 또한 전기적 특성, 광학적 특성을 평가하고 결정구조와의 관계를 명확히 하는 것은 전자수송현상, 발광 기구 등을 물리적으로 명확히 하는 것에 더하여 전자소자, 광소자의 특성을 개선해 가는 것으로 매우 중요한 일이다. 결정의 구조 평가 방법으로는 SEM (scanning electron microscopy), TEM (tunneling electron microscopy), STM (scanning tunneling microscopy), XRD (X-ray diffraction), AFM (atomic force microscopy) 등이 주로 사용되고 있다. MBE (molecular beam epitaxy)를 이용한 성장 과정의 관측에서는 RHEED (reflection high energy electron diffraction) 등이 사용되고 응력, phonon 등의 평가에는 라만 분광법이 사용되고 있다.

Columnar, 모자이크상의 결정 구조 등은 주로 SEM을 이용해서 평가되고 미세한 표면구조분석은 AFM을 주로 이용하며 원자레벨의 결정구조 평가는 TEM이 사용되고 있다. c축의 기울기 회전에 상응하는 기울기, 트위스트 등을 포함하는 결정성의 평가는 XRD에 의해 평가되고 있다. 입방정과 육방정의 마이크로 구조의 평가, 나사 전위, 혼합 전위 등의 각종

결함에 대해서도 TEM을 사용해 구별할 수 있다. 미소영역의 결정완전성과 응력, 발광 특성 등의 평가에는 라만 분광법과 CL (cathodoluminescence), PL (photoluminescence)법 등의 방법이 주로 이용되고 있으며 광학적 평가에서는 PL법, 광반사, 광흡수, 각종 변수분광법 등의 평가 방법이 많이 이용되고 있다. 그리고 전기적 특성 평가법으로는 도핑하지 않은 또는 불순물을 도핑한 성장층의 Hall effect 측정, 헤테로 계면의 이차원 전자 가스의 수송 특성, 전류-전압특성, DLTS (deep level transient spectroscopy)법에 의한 deep level의 평가 등이 행해지고 있다.

### 3.4.1 AFM (atomic force microscopy)

원자힘 현미경 (atomic force microscope, AFM)은 원자간의 상호 작용력을 이용하여 시료 표면의 형상을 원자 단위로 측정하는 고밀도 표면 분석 장비로서 지름이 100 Å 이내이고, 길이가 수  $\mu\text{m}$  정도의 날카로운 팁으로 샘플을 주사 (scan)함으로써 표면의 형상을 알아보는 장비이다. 그림 3.3은 AFM의 기본 구조 및 원리를 보여주고 있다. 탐침 (probe)은 100 ~ 200  $\mu\text{m}$  길이의 캔틸레버 (cantilever)의 끝에 달려 있으며, 샘플을 지나면서 샘플 표면의 원자에 사이에 생기는 인력, 척력의 상호작용을 통해 캔틸레버에 힘이 전달된다. 이 힘은  $10^{-9}$  N 정도로 아주 미세한 힘이지만 동조 주파수가 변화하게 된다. 샘플의 높이 변화에 따라 캔틸레버가 휘는 정도와 동조 주파수의 변화를 레이저 빔의 변화와 포토 다이오드



검출기에 의해 검출하고 검출된 빔의 진폭이 초기에 설정한 RMS (root mean square)값을 유지하도록 피드백 제어하면서 탐침을 X-Y 방향으로 시료 표면의 높낮이를 따라 움직이며 기록하게 되면 표면의 3차원의 형상이 된다. 원자 간에 상호 작용하는 힘은 시료의 전기적 성질에 관계없이 항상 존재하므로 원자힘 현미경은 도체나 부도체 모두를 높은 분해능으로 관찰 할 수 있으며 일단 AFM 영상이 얻어지면 위에서 본 형상뿐 아니라 각 부분의 단면도 입체도 및 각종 표면 정보를 얻을 수 있다.

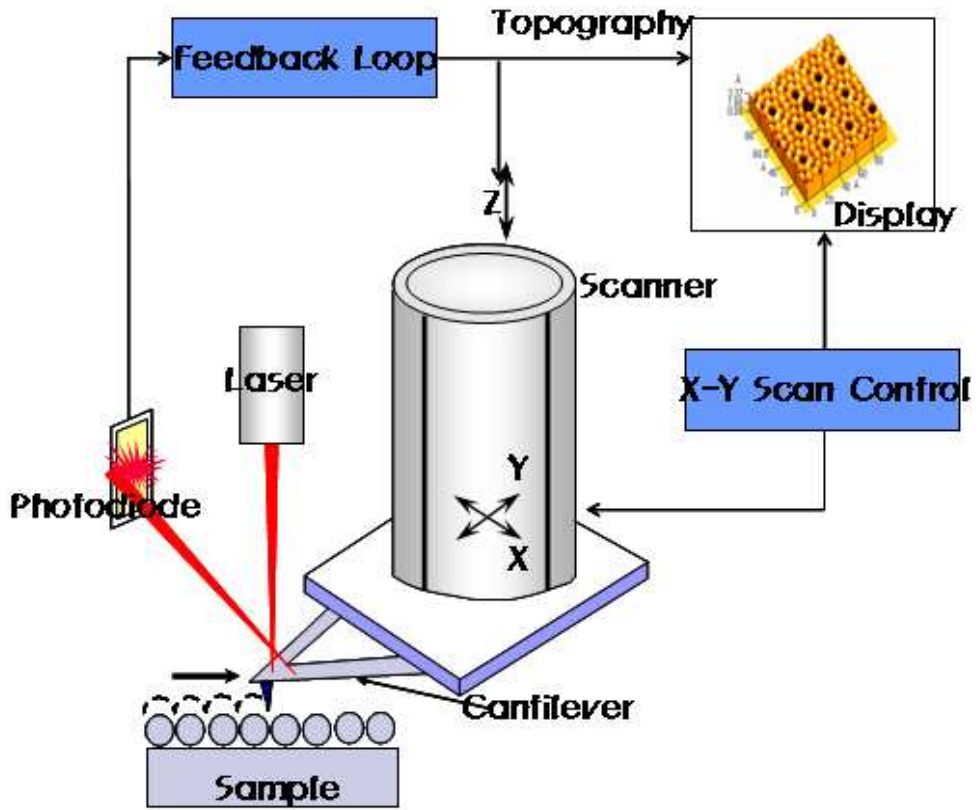


그림 3.3 AFM의 기본 구조 및 원리

### 3.4.2 XRD (X-ray diffraction)

XRD (X-ray diffraction)는 물질의 결정구조를 분석하기 위한 장치이다. 그림 3.4처럼 브래그 법칙을 만족하는 X선은 회절하게 된다. 이때 산란된 X선이 결정의 규칙적인 배열에 따라 보강 간섭이 일어나 강한 회절피크를 얻게 된다. 이 회절피크를 분석함으로써 결정구조, 결정결합, 결정면간의 각도, 화학분석, 결정의 물리적 성질 등 결정이나 비결정의 구조를 알 수 있다.

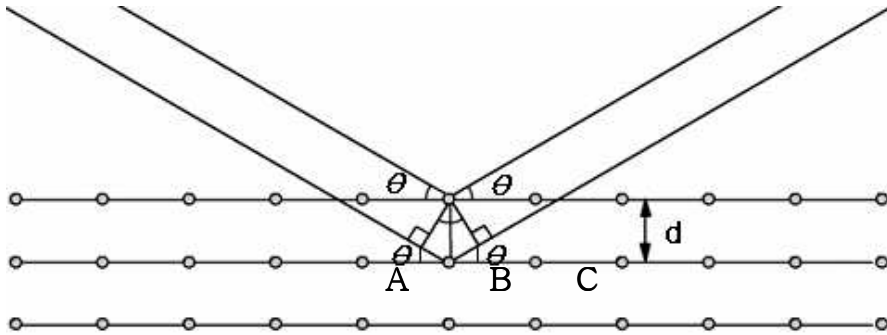
가장 일반적인 방법으로 그림 3.5와 같이 X선과 시편이 이루는 각도를  $\theta$ 라고 할때 X선과 검출기가 이루는 각도가 항상  $2\theta$ 를 이루는 측정법을  $\theta$ - $2\theta$ 주사법이라 한다. 이 경우에는 브래그 법칙에 의해 시편 표면에 평행한 회절면만 회절에 기여한다. X선은 수  $\mu\text{m}$  이상의 깊이까지 침투하여 회절하므로 시료의 두께가 매우 얇은 박막 시료의 경우 회절 감도가 상대적으로 감소하기 때문에 회절 피크가 잘 나타나지 않는다. 따라서 얇은 박막에 관한 결정성을 얻기 위해서는 시료 표면에 대한 X-선의 입사각  $\theta$ 를 최대한 낮추어 고정시키고 검출기의 측정경로  $2\theta$ 만을 스캐닝 동작하여 분석하는  $2\theta$ 주사법을 사용한다.

XRD 분석법은 시료의 손상이 없어 분석이 가능한 비파괴 분석 방법이다. 분석 시료는 금속, 합금, 무기 화합물, 암석 광물, 유기 화합물, 폴리머, 생체 재료 등 제한이 없으며, 분말, 판상, 액체, 리본, 박막 등 시료의 형태에 상관없이 측정이 가능하다. 분석 물질의 결정구조와 화합형태가

다르면 X선 회절 패턴의 형태가 변화한다. 따라서 표준 물질의 데이터 파일과 대조해서 (JCPDS card) 물질을 구별할 수도 있다. XRD는 결정의 면 간격 (d)를 정밀하게 측정할 수 있으며, 구조를 미리 알고 있으면 격자 상수를 정밀하게 구할 수 있다. 또한 결정성의 좋고 나쁨도 쉽게 알아낼 수 있으며 결정의 배향성 및 결정 내부의 변형 등도 측정 할 수 있다.

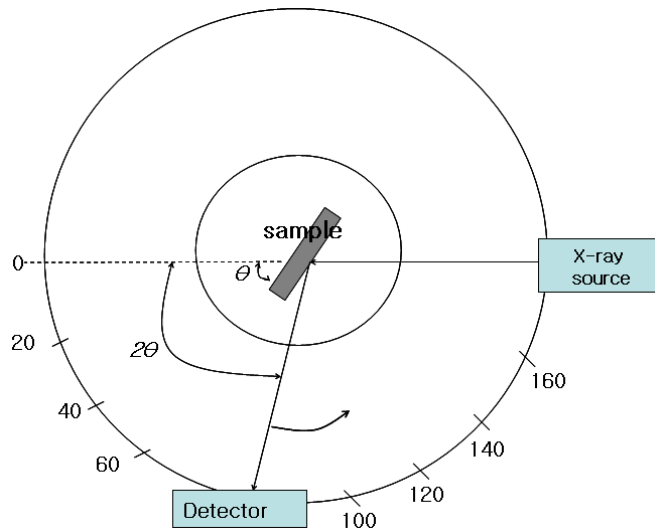
X-ray source

Diffracted beam



$$\overline{AB} = \overline{BC} = d \sin \theta$$
$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

그림 3.4 브래그 법칙

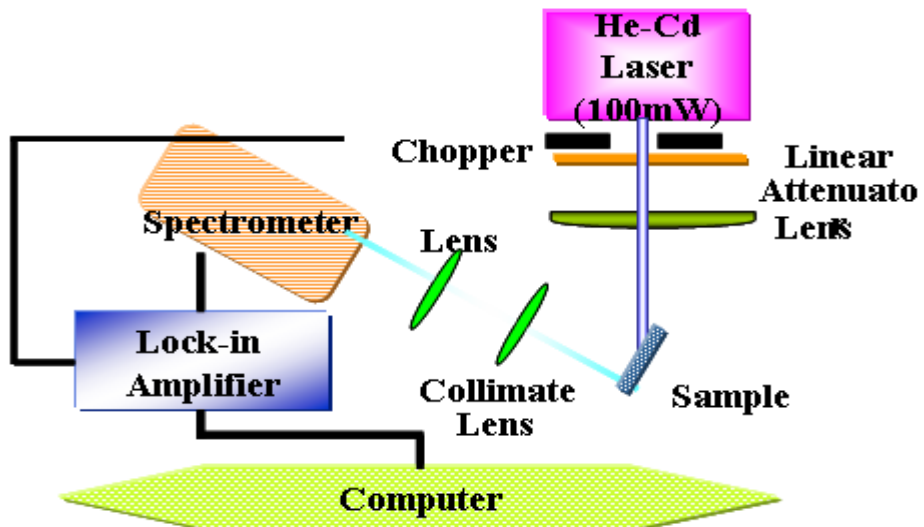


### 그림 3.5 $\theta$ - $2\theta$ 주사법

#### 3.4.3 ZnO 박막의 광학적 특성

광학적 특성의 분석을 위해 PL (photoluminescence)을 측정하였다. 발광이란, 원자, 분자, 고분자 및 결정체에 외부 에너지를 가하여줌으로서 그 물질 내의 고유한 전자상태간의 전이에 의해 흡수된 에너지를 빛 형태로 방출하면서 원래의 평형상태로 되돌아가는 일련의 물리적 현상을 말한다. 즉, 발광 현상은 전자를 여기시키는 외부 에너지의 종류에 따라 구분되는데, PL은 레이저와 같은 단색광의 포톤 에너지를 이용한 발광의 한 종류이다. 박막의 광학적 특성을 분석하기 위해 사용되며, 밴드갭 이상의 에너지 빛을 조사하면 전자들이 전도대 (conduction band)로 전이를 하게되고 다시 이완 (relaxation)을 하면서 빛을 방출하게 된다. PL의 개략도는 그림 3.6과 같으며 레이저로부터 여기광이 샘플에 조사되고, 렌즈들은 빛을 집속시킬 때 쓰고 grating을 이용해서 원하는 파장을 갖는 빛만 통과시킨다. 이 때 방출되는 PL 스펙트라는 단색화장치 (monochromator)를 지나 검출기에 검출된다. 검출기는 전기적 신호로 바꾸고 lock-in amplifier는 이를 증폭시켜서 방출하는 빛의 파장을 알 수 있다. ZnO 박막의 경우 증착 변수에 따라 매우 다른 PL 특성을 나타내며 PL 결과를 통해 ZnO 박막의 상태와 화학양론을 간접적으로 알 수 있으며, 발광 특성을 통해 광소자 활용 가능성을 가늠할 수 있다. 이는 PL 측정시 방출되는 포톤 에너지가 그 물질의 내부상태, 즉 밴드갭 에너지, 불순물의 종류와 그 농도 및 결

정 상태 등에 의해서 다르게 나타나기 때문이다.



### 그림 3.6 PL 구조도

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 열처리 분위기에 따른 특성 변화

그림 4.1(a)의 XRD 패턴에서는 30°부터 65°까지 동일하게 모두 34.4° 하나의 피크가 나타났는데 이것은 육방정 (hexagonal) ZnO 결정구조의 (002) 면에 의한 피크와 일치하는 것이며 ZnO 결정의 a-축 방향이 Si (111) 기판 면과 평행하게 놓여 있고 c-축 방향이 수직 방향임을 의미한다. 또한 그림 4.1의 결과를 바탕으로 증착한 ZnO 박막과 열처리한 ZnO 박막의 (002) 피크 강도의 상대적 값과 반치폭 (full width half maximum, FWHM)을 그림 4.2에 나타내었다. 열처리 분위기에 관계없이 반치폭은 점차 줄어들어 1.8°에서 0.3°까지 감소하였고 (002) 피크의 상대적인 강도는 급격히 증가하였다. 특히 수증기 분위기로 열처리한 ZnO 박막이 가장 큰 피크강도와 가장 작은 반치폭을 가지며 이것은 수증기 분위기의 열처리가 ZnO 박막의 결정성 향상에 큰 영향을 미치는 것으로 보인다. Scherer의 식[1]을 이용하여 (002) 방향의 피크의 반치폭을 통해 ZnO 박막의 아일랜드 크기를 구하였다. Scherer의 식은  $d = 0.9\lambda / B \cos\theta$  이고 여기서 d,  $\lambda$ , 그리고 B는 각각 아일랜드의 크기, 0.154 nm의 x선 파장, Bragg 회절 각도, 그리고 (002) 피크의 반치폭을 나타낸다. 증착한 ZnO 박막과 질소, 대기, 그리고 수증기 분위기로 열처리한 ZnO 박막의 아일랜드 크기는 각각 6.4, 32.3, 38.5, 46 nm로 후속 열처리를 통하여 아일랜드의 재성장이 일어나고 이로 인해 결정성이 더



향상되는 것으로 판단된다. 그리고 수증기 분위기에서 열처리한 박막은 가장 좋은 결정성과 가장 큰 아일랜드 크기를 가진다.

그림 4.2는 열처리한 ZnO 박막의 표면 형상들을 AFM으로 관찰한 사진이고 AFM의 결과로부터 얻은 각 조건에 대한 평균 아일랜드 크기와 제곱 평균 제곱근 (root mean square, rms) 표면 거칠기를 그림 4.3에 나타내었다. 증착한 ZnO 박막의 평균 아일랜드 크기가 66 nm이며 질소, 대기, 그리고 수증기 분위기로 열처리한 ZnO 박막의 아일랜드 크기는 각각 52, 83, 90 nm이다. AFM 결과에 의한 아일랜드 크기는 XRD 분석에서 얻은 결과보다 큰 값을 가지는데 이것은 XRD의 피크가 박막 내부의 응력과 결함으로 인해 넓어질 수 있기 때문에 Scherer의 식에 의해 구한 아일랜드 크기보다 실제 아일랜드 크기가 더 크게 나타나는 것이다. 열처리 후 아일랜드 크기가 증가하였고 특히 대기, 수증기 등 산소가 포함된 분위기에서 열처리하였을 때의 아일랜드 크기가 질소 분위기에서 열처리 하였을 때보다 크게 증가하였다.

그림 4.4는 ZnO 박막 내의 산소 농도를 조사하기 위한 Auger 스펙트럼이다. 증착한 ZnO 박막과 질소 분위기에서 열처리한 ZnO 박막에서 아연(Zn)보다 산소(O)의 농도가 훨씬 더 낮으며 이것은 ZnO 박막 내에 많은 산소 공공( $V_O$ )이 많음을 보여주는 것이다. 반면 수증기 분위기에서 열처리하였을 때 산소 농도가 약간 증가하였고 대기 분위기에서 열처리 하였을 때는 산소와 아연의 농도가 거의 같아진다.

그림 4.5는 각각 다른 분위기로 열처리된 ZnO 박막의 PL 스펙트럼이고

표 1은 피크 파장의 위치와 최대 반치폭, 그리고 UV 발광피크와 deep-level 발광 피크와의 비율을 보여준다. 일반적으로 ZnO 박막은 380 nm 근처의 UV 발광 피크와 510 nm 근처의 녹색 발광 (green emission), 590 nm 근처의 황색 발광 (yellow emission), 그리고 650 nm 근처의 적색 발광 (red emission)을 가진다[2-4]. 우리의 결과에서 증착한 ZnO 박막은 390 nm의 UV 발광 피크와 500 nm와 650 nm 사이에 넓은 불순물 발광 (deep-level emission) 피크를 가지며 이것은 ZnO 박막 내에 많은 내부결함 (internal defects)이 있다는 것을 보여준다. 각각의 분위기로 열처리한 후 UV 발광 피크는 390 nm에서 380 nm까지 단파장 영역으로 이동하였고 불순물 발광의 강도는 열처리 분위기에 관계없이 모두 감소하였다. 그러나 질소 분위기에서 열처리한 ZnO 박막은 대기와 수증기 분위기에서 열처리한 박막보다 여전히 큰 불순물 발광을 가진다. 또한 대기에서는 불순물 발광이 약간 남아있지만 수증기 분위기에서는 불순물 발광이 존재하지 않는다. 이러한 결과는 증착한 ZnO 박막의 불순물 발광은 산소 공공이나 전위 (dislocation)과 같은 구조적 결함으로 인해 발생하는 것이며 각각의 분위기로 열처리한 후 아일랜드의 재성장으로 인해 구조적 결함이 줄어들고 ZnO 박막의 결정성이 향상되었으며 이로 인해 불순물 발광이 감소하였지만 질소 분위기에서는 산소 공공으로 인한 510 nm 근처의 불순물 발광이 아직 존재한다는 것을 설명해준다. 이러한 불순물 발광을 제거하기 위해 우리는 많은 양의 산소 소스를 이용해 보았으나 이로 인해 610 nm 근처의 다른 불순물 발광이 발생하며 이것은

ZnO 박막 내에 많은 양의 산소가 공급되면 침입형 산소 (oxygen interstitial,  $O_i$ ), 반자리 결함 ( $O_{zn}$ ) 등의 결함이 생겨나는 것으로 보인다. 특히 우리의 연구에서는 적절한 양의 산소가 공급된 수증기 분위기에서 열처리한 ZnO 박막이 가장 좋은 구조적, 광학적 특징을 나타내었다.

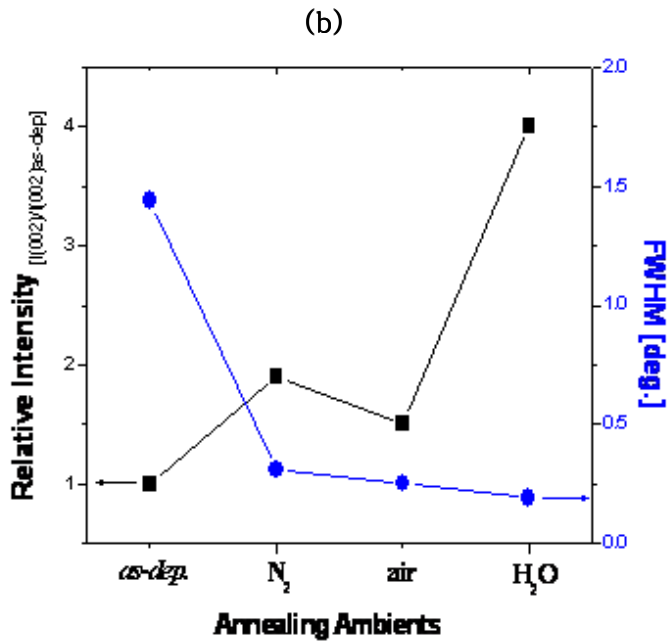
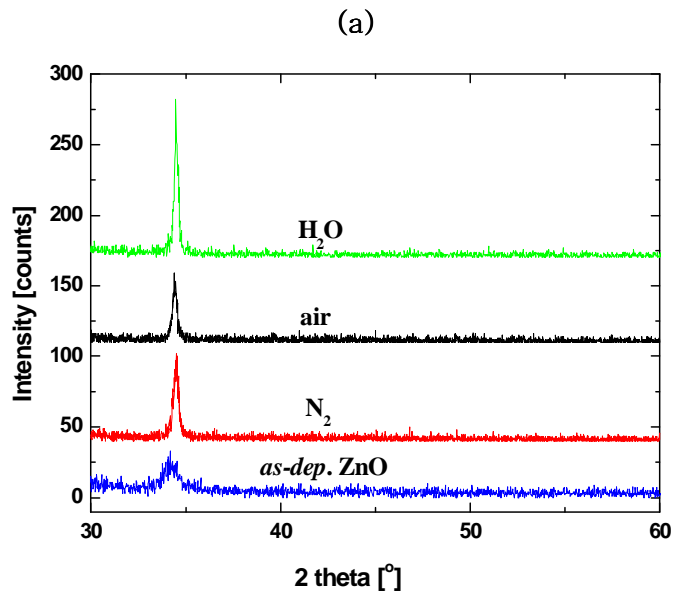


그림 4.1 (a) ZnO 박막의 XRD spectra (b) 열처리 분위기에 따

른 ZnO 박막의 XRD peak intensity와 FWHM

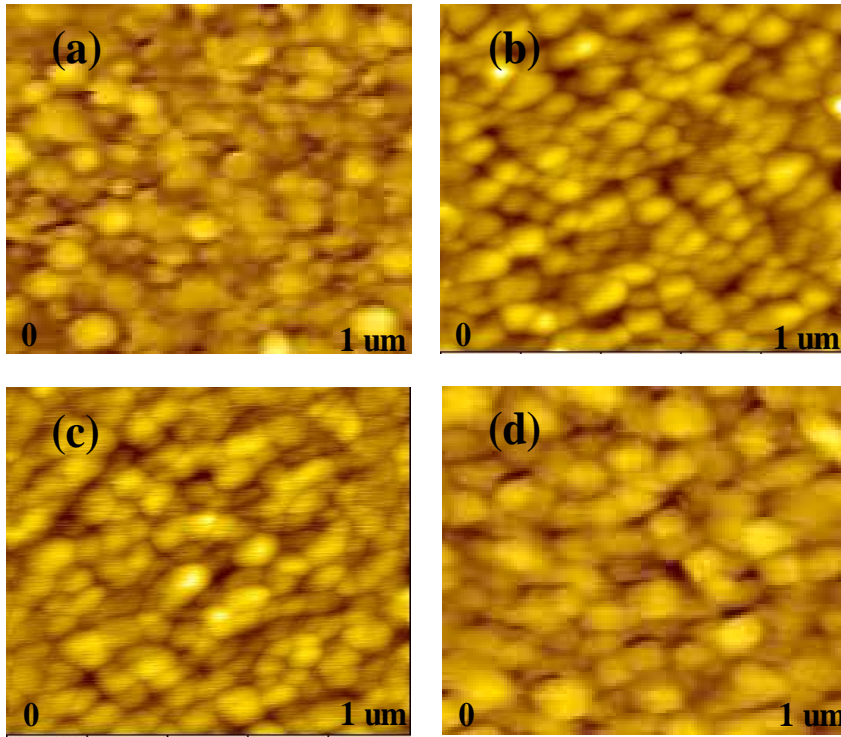


그림 4.2 열처리 분위기에 따른 ZnO 박막의 AFM 표면 이미지  
(a) 증착한 ZnO (b) N<sub>2</sub> (c) air (d) H<sub>2</sub>O 분위기

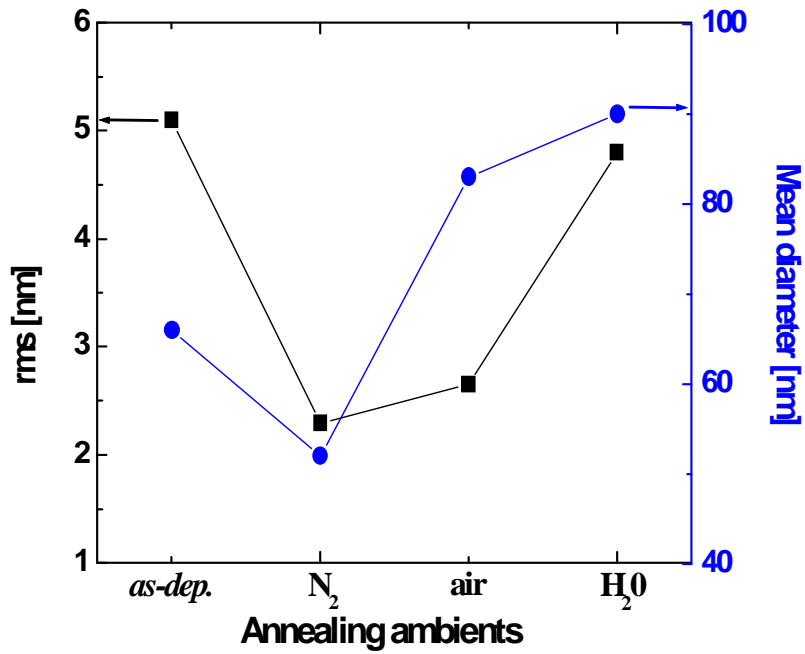


그림 4.3 열처리 분위기에 따른 ZnO 박막의 아일랜드 크기 및 표면 거칠기

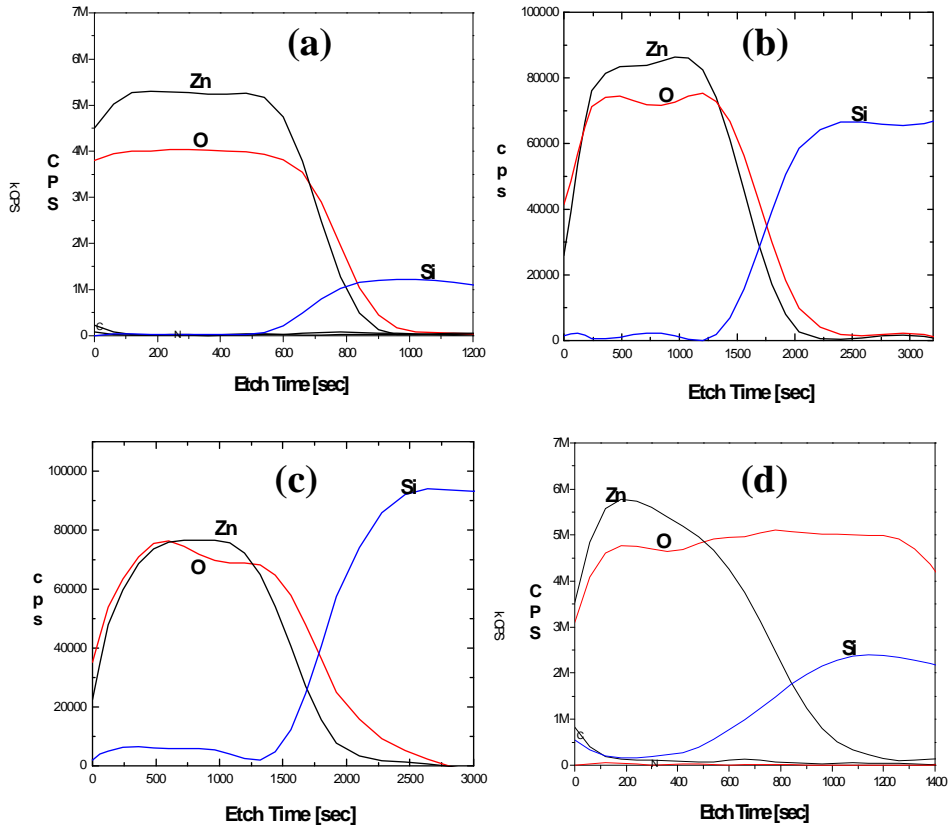


그림 4.4 열처리 분위기에 따른 ZnO 박막의 Auger depth profiles (a) 증착한 ZnO (b) N<sub>2</sub> (c) air (d) H<sub>2</sub>O 분위기

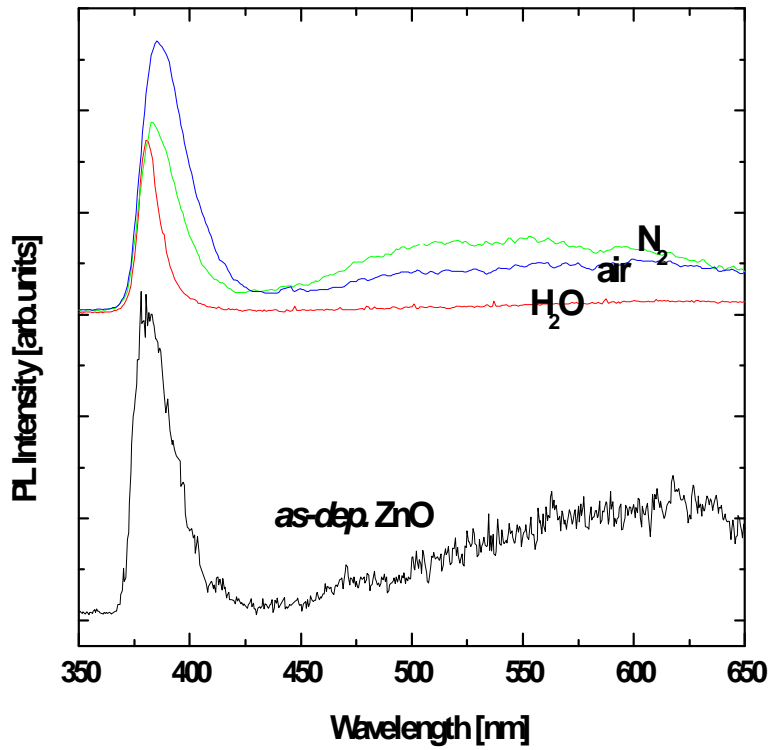


그림 4.5 열처리 분위기에 따른 ZnO 박막의 PL spectra



		Peak [nm]	FWHM [nm]	I (main peak) : I (deep level)
As-dep. ZnO		391	34.5	1:0.5
Annealing	in N <sub>2</sub>	385	24.4	1:0.2
	in air	384.2	20.6	1:0.07
	in H <sub>2</sub> O	380	10.7	1:0.08

표 4 열처리 분위기에 따른 ZnO 박막의 PL peak position, FWHM, relative intensity of deep-level emission

## 4.2 수증기 분위기에서의 박막의 특성

그림 4.6은 Si (111) 기판 위에 RF-스퍼터를 이용하여 약 100 nm의 두께로 증착한 ZnO 박막 및 열산화로 (thermal oxidation furnace)에서 700, 800 그리고 900 °C 에서 H<sub>2</sub>O 분위기로 2시간 동안 열처리한 ZnO 박막들의 표면 형상들을 AFM으로 관찰한 사진들이다. (a)는 열처리 전의 ZnO 박막의 표면 형상으로 크고 작은 아일랜드들이 공존하는 불균일한 아일랜드 구조가 관찰되고, (b)와 (c)에서는 열처리 온도가 높아질수록 둥근 형태와 균일한 크기를 가진 아일랜드들로 변화되고 아일랜드의 평균 크기 또한 증가하고 있는 모습이 관찰된다. 그러나 900 °C에서 열처리한 (d) 결과에서는 아일랜드의 평균크기가 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 그림 4.7에 나타내었다. 열처리 하지 않은 ZnO 박막의 평균 아일랜드 크기는 110 nm 이며 표면 거칠기는 5.1 nm 이고 700, 800 그리고 900 °C의 온도로 열처리한 ZnO 박막의 아일랜드 크기는 각각 140, 155, 139 nm 이고, 표면 거칠기는 각각 4.3, 4.8, 그리고 6.0 nm이다. Wang 등은 [5] Si 위에 필터 음극 진공장비 (filtered cathodic vacuum, FCVA) 방법으로 상온에서 200 nm 두께의 Zn 막을 증착하고, 열배관로 (thermal tube furnace)로 320 에서 1000 °C까지의 온도로 열처리하여 ZnO 박막을 만들어 21에서 64 nm

정도의 아일랜드 크기를 얻었다. 그리고 Cho 등은[6] 실리카 기판위에 전자 관 스퍼터 방법으로 200 nm 두께의 Zn 금속막을 상온에서 증착하였고 열산화로 (thermal oxidation furnace)에서 1 atm의 산소 분위기로 300 에서 1000 °C까지 열처리 하여 ZnO 박막을 만들어 18 에서 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 °C까지 증가하고 900 °C에서는 0.1 nm정도 감소되었다. 표면 거칠기는 700 °C가 가장 낮았고 800 °C에서는 0.2 nm 정도 증가했고 900 °C에서는 표면 거칠기가 1.2 nm정도 급격하게 증가하여 열처리 하기전보다 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 Zn 를 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.

그림 4.8은 Si 기판 위에 증착된 ZnO 박막을 각각의 온도에 따라 열처리한 XRD 패턴이다. ZnO 박막의 XRD 패턴에서는 상온에서 증착된 박막에서부터 각각의 온도에서 열처리한 박막 모두  $2\theta$ 는  $30^\circ$ 부터  $65^\circ$ 까지 동일하게  $34.4^\circ$ 의 하나의 피크가 나타났는데 이것은 육방정 (hexagonal) ZnO 결정구조의 (002) 면에 의한 피크와 일치하는 것이며 ZnO 결정의 a-축 방향이 이 Si(111) 기판 면과 평행하게 놓여 있고 c-축 방향이 수직 방향임을 의미한다. (002) 피크의 강도는 열처리 및 열처리 온도에 따라 피크 강도의 차이를 보이고 있었으며,  $800^\circ\text{C}$ 에서 가장 강한 강도를 보여 주었고 이때의 (002) 피크 강도를 기준으로 하여 규격화한 결과 그림 4.9에서와 같이 0.24, 0.65, 1.0 그리고 0.80의 비율을 보여주고 있다. 그리고 열처리 온도가 증가함에 따라 피크의 반치폭이  $1.44, 0.21, 0.19, 0.70^\circ$ 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  $900^\circ\text{C}$  이상의 열처리는 앞서 제시한 표면 증발 현상으로 인해 박막의 두께가 줄어들어 (002) 면의 피크 강도가 줄어든 것으로 사료된다.

그림 4.10은 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 emission)에서 나타나는 380 nm 근처의 UV near band-edge emission 피

크와 결합과 관련된 deep level emission에서 나타나는 510 nm 근처의 녹색 발광 (green emission) 피크, 650 nm 근처의 적색 발광 (red emission) 피크가 있다[7-10]. 일반적으로 녹색과 적색 발광은 산소 빈자리 (oxygen vacancy)와 ZnO 격자 사이의 Zn 이온과 관련이 있는 것으로 알려져 있다 [11, 12]. 본 실험에서는 증착한 ZnO 박막은 열처리하기 전에 390 nm 근처의 UV 발광 피크와 650 nm 근처의 적색 발광 피크가 관찰된다. 하지만 열처리 후에 UV 발광 피크와 적색 발광 피크는 2.3, 10, 12.5, 35.8의 비율로 열처리 온도가 높아질수록 적색 발광 피크가 사라지는데 이것은 H<sub>2</sub>O 분위기의 열처리를 통하여 수증기에 포함된 산소로 인해 산소 빈자리가 억제된 것으로 보인다. 그림 4.11은 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.

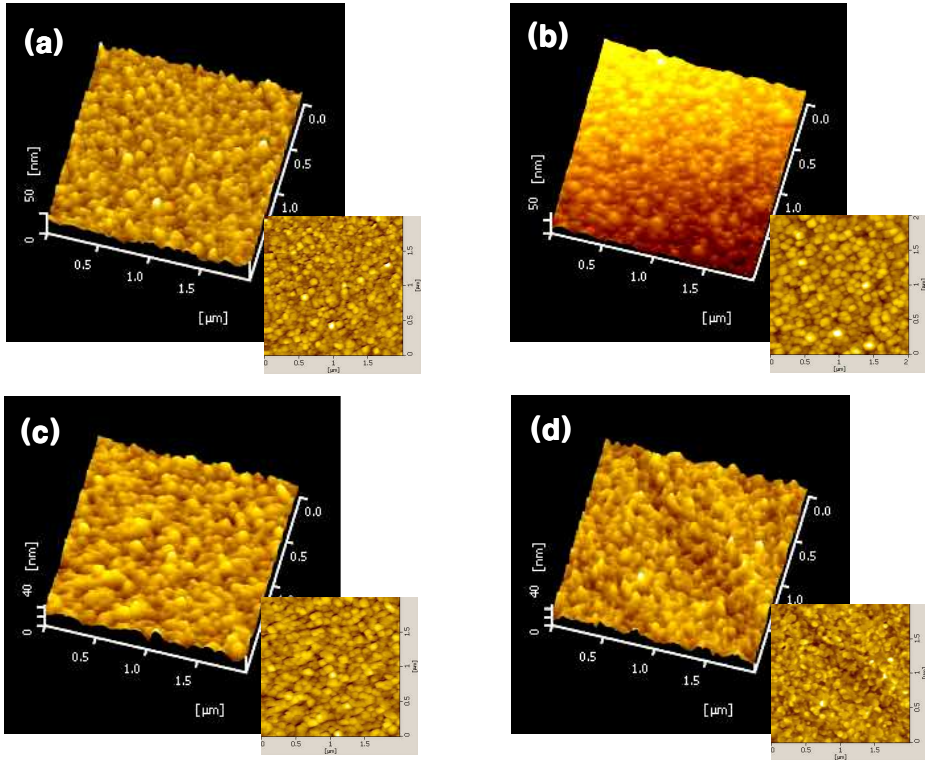


그림 4.6 열처리 온도에 따른 ZnO 박막의 AFM 표면 이미지  
 (a) 증착한 ZnO (b) N<sub>2</sub> (c) air (d) H<sub>2</sub>O 분위기

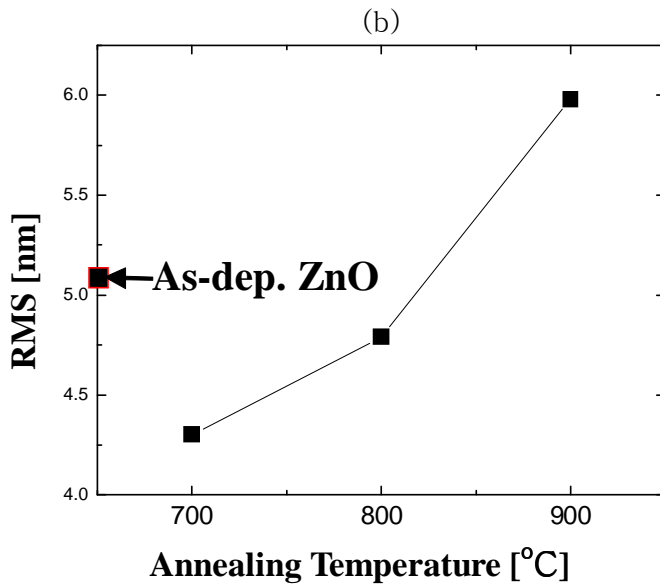
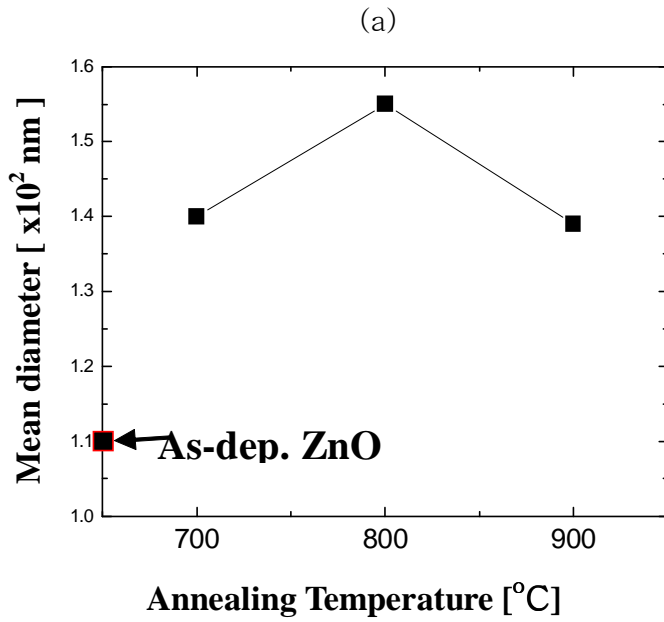


그림 4.7 열처리 온도에 따른 (a) ZnO 박막의 아일랜드 크기,

(b) ZnO 박막의 표면 거칠기

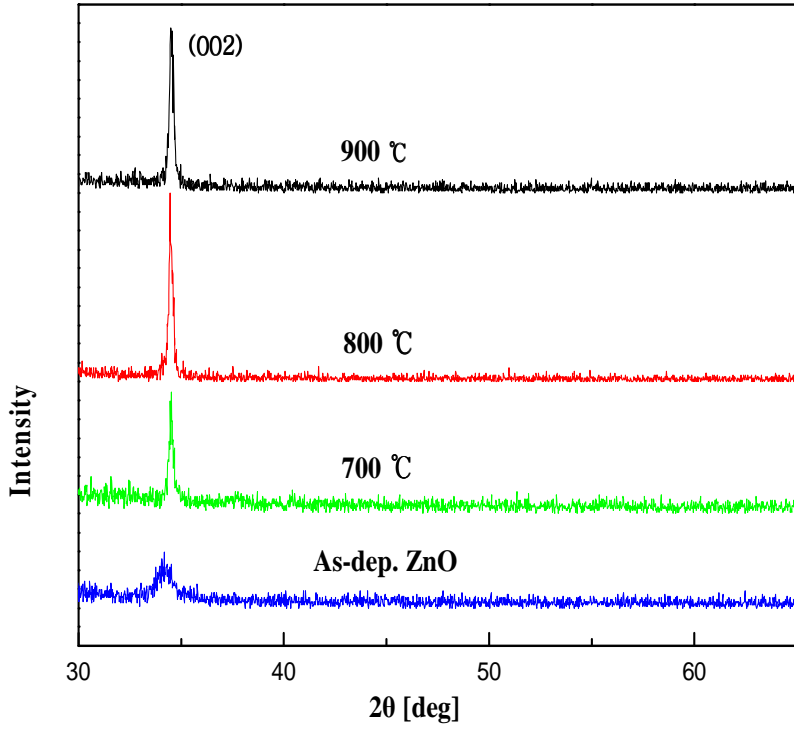


그림 4.8 열처리 온도에 따른 ZnO 박막의 XRD spectra



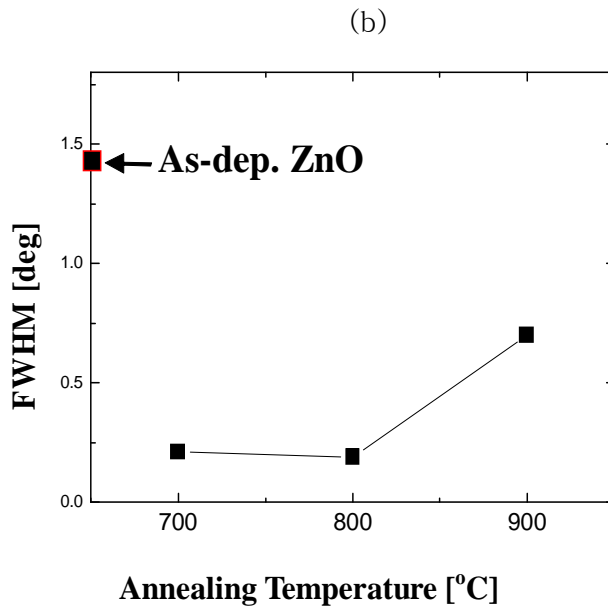
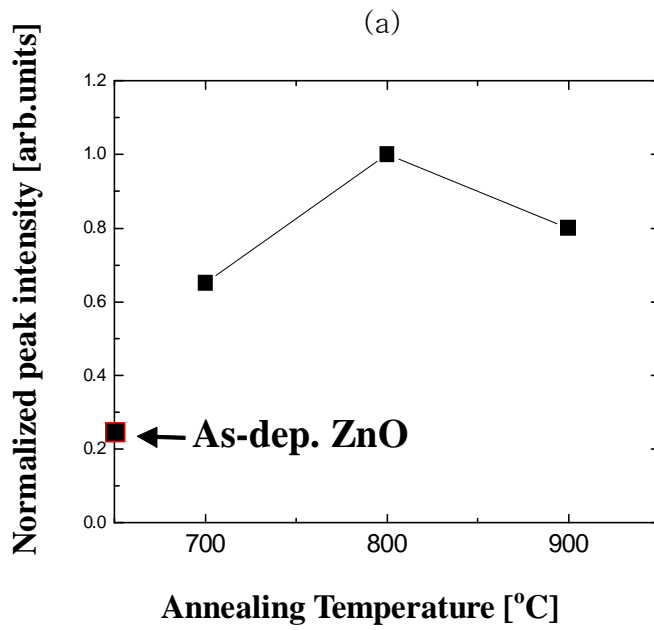


그림 4.9 열처리 온도에 따른 ZnO 박막의 (a)XRD peak intensity

(b) FWHM

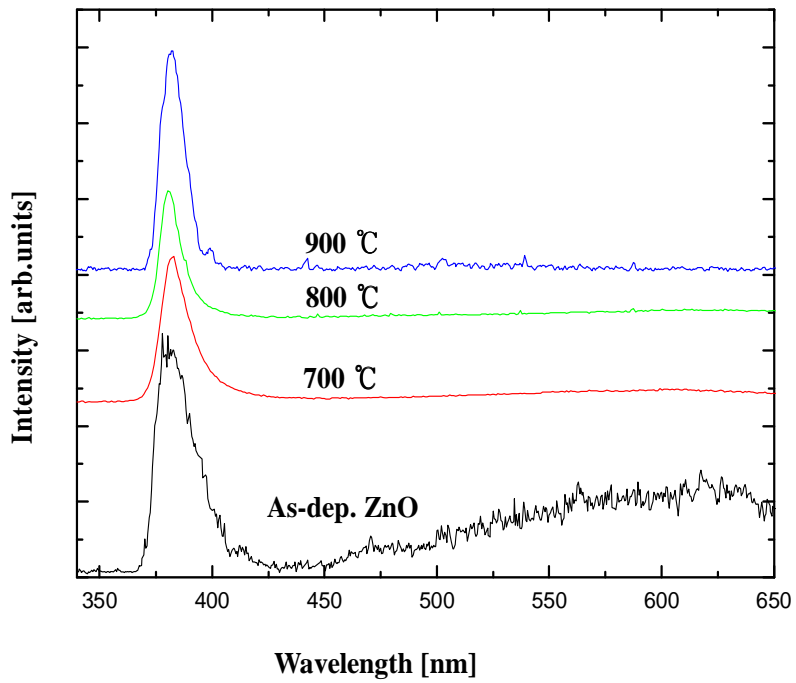


그림 4.10 열처리 온도에 따른 ZnO 박막의 PL spectra

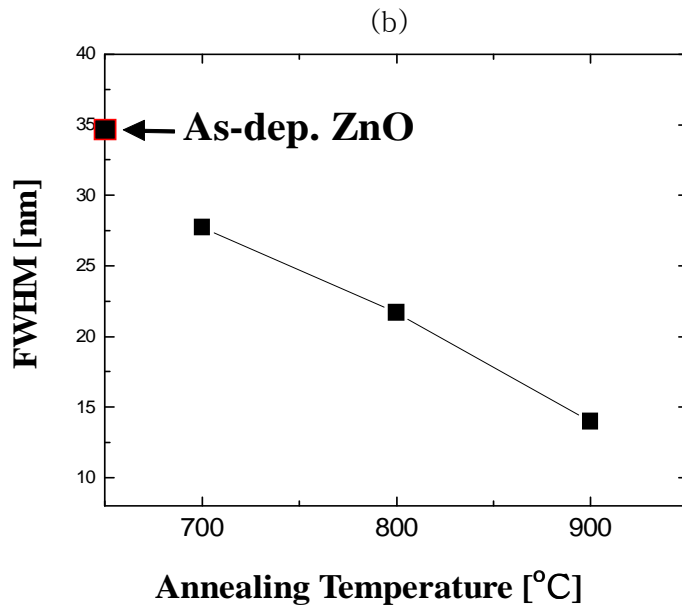
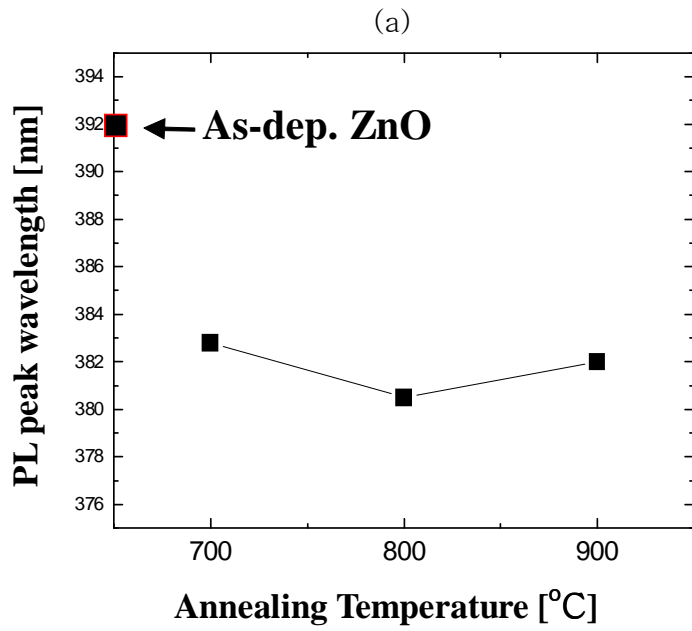


그림 4.11 열처리 온도에 따른 ZnO 박막의 (a) PL peak position (b)

## FWHM

### 4.3 박막 내 산소 농도에 따른 특성 변화

표 4은 각 ZnO 샘플의 열처리 조건을 나타낸 것이다.

그림 4.12는 열처리한 ZnO 박막의 XRD 패턴이다. XRD 패턴에서는 30°부터 65°까지 동일하게 34.4°의 피크가 나타났는데 이것은 육방정(hexagonal) ZnO 결정구조의 (002) 면에 의한 피크와 일치하는 것이며 ZnO 결정의 a-축 방향이 Si (111) 기판면과 평행하게 놓여 있고 c-축 방향이 수직 방향임을 의미한다. 900 °C의 대기 분위기에서 열처리한 #6에서는 44.3의 상당히 큰 피크가 나타났는데 이 피크는 설명된 바가 없으며 JCPDS Card의 유사한 값들을 비교하여 볼 때 ZnO<sub>2</sub>에 의한 피크로 예상되어진다. 그림 4.12의 결과를 바탕으로 증착한 ZnO 박막과 열처리한 ZnO 박막의 (002) 피크 강도의 상대적 값과 반치폭(full width half maximum, FWHM)을 그림 4.13에 나타내었다. 열처리 조건에 관계없이 반치폭은 점차 줄어들었고 (002) 피크의 상대적인 강도는 급격히 증가하여 결정성이 상당히 향상된 것을 알 수 있으나 #6에서는 반치폭이 증가하여 결정성이 다소 나빠지는 것을 관찰할 수 있다.

그림 4.14는 열처리한 ZnO 박막의 표면 형상들을 AFM으로 관찰한 사진이다. ZnO 박막은 고온에서의 열처리로 인하여 그레인의 재성장이 일어나게 되어 열처리 조건에 상관없이 그레인 크기가 증가하였다.

그림 4.15는 ZnO 박막 내의 산소 농도를 조사하기 위한 Auger 스펙트럼이다. As-dep. ZnO 시료인 #1에서는 산소(O)의 농도가 아연(Zn)의 농도보

다 훨씬 더 낮았고 이는 ZnO가 구조적 결함을 가진 산소 결핍형 산화물이기 때문에 박막 내에 많은 산소 공공 ( $V_O$ )이 존재함을 보여주는 것이다. 800 °C의 질소 분위기에서 열처리한 #2는 열처리 후에도 산소 공공이 해결되지 않고 여전히 존재하기 때문에 산소(O)의 농도가 아연(Zn)의 농도보다 훨씬 더 낮으며 대기, 수증기 분위기에서 열처리한 #3, #4, #5는 분위기 가스 속에 포함된 산소로 인해 박막내의 산소 농도가 증가하여 산소와 아연의 농도가 거의 1:1이 된다. 반면, 900 °C의 산소 분위기에서 열처리한 #6에서는 산소의 농도가 아연의 농도보다 훨씬 높아진 것을 관찰할 수 있으며 이 결과를 바탕으로 앞의 XRD 결과에서 관찰된 44.3°의 피크가 높은 산소 농도로 인해 생성된  $ZnO_2$ 에 의한 것으로 판단되어진다. 또한 동일한 온도에서 각각의 분위기로 열처리한 #3과 #4 그리고 #5와 #6을 비교해 보면 수증기 분위기보다 대기 분위기에서 산소와 ZnO의 반응률이 더 높으며 수증기 분위기에서는 두꺼운  $SiO_2$ 막이 형성되는 것으로 보아 수증기 분위기가 산소와 실리콘의 반응률이 아주 높은 것으로 보인다. 이는 도핑을 하지 않고도 ZnO 박막 성장 후 열처리 과정에서 분위기와 온도만을 변화시켜 박막 내의 산소 농도 조절이 가능함을 보여준다.

그림 4.16은 각각 조건으로 열처리된 ZnO 박막의 PL 스펙트럼이고 표 6은 피크 파장의 위치와 최대 반치폭, 그리고 UV 발광피크와 deep-level 발광 피크와의 비율을 보여준다. 일반적으로 ZnO 박막은 380 nm 근처의 UV 발광 피크와 510 nm 근처의 녹색 발광 (green emission), 590 nm 근처의

황색 발광 (yellow emission), 그리고 650 nm 근처의 적색 발광 (red emission)을 가진다[8-10]. 우리의 결과에서 #1은 390 nm의 UV 발광 피크와 500 nm와 650 nm 사이에 넓은 불순물 발광 (deep-level emission) 피크를 가지며 이것은 ZnO 박막 내에 많은 내부결함 (internal defects)이 존재한다는 것을 보여준다. 열처리 후 UV 발광 피크는 390 nm에서 380 nm 까지 단파장 영역으로 이동하였고 불순물 발광의 강도는 열처리 분위기에 관계없이 대부분 감소하였다. 그림 4.15의 결과와 비교하여 볼 때 산소의 농도가 아연의 농도보다 낮은 #1과 #2에서는 불순물 발광이 여전히 크게 존재하며 산소와 아연의 농도가 거의 1:1인 #3, #4, #5는 불순물 발광이 사라졌다. 반면 산소의 농도가 아연의 농도보다 매우 높은 #6에서는 510 nm에서 상당히 강한 불순물 발광이 관찰되었다. 이는 박막 내의 산소 농도가 불순물 발광과 매우 밀접한 관련이 있으며 산소와 아연의 농도가 거의 같을 때 가장 좋은 발광 특성을 가지며 산소가 일정량 이상 포함되어 있을 때는 발광 특성이 상당히 나빠진다는 것을 나타낸다.

Sample Annealing condition	#1	#2	#3	#4	#5	#6
Temperature (°C)	As-dep. ZnO	800	800	800	900	900
Ambient		N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	air	H <sub>2</sub> O	air

표 4. ZnO 샘플의 열처리 조건

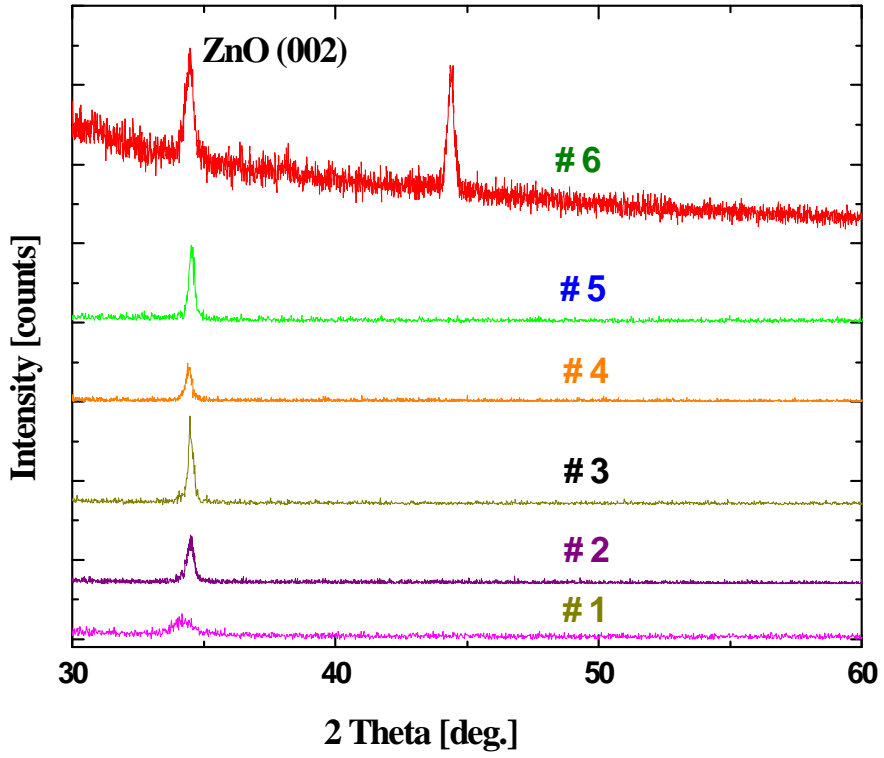


그림 4.12 열처리 조건에 따른 ZnO 박막의 XRD spectra



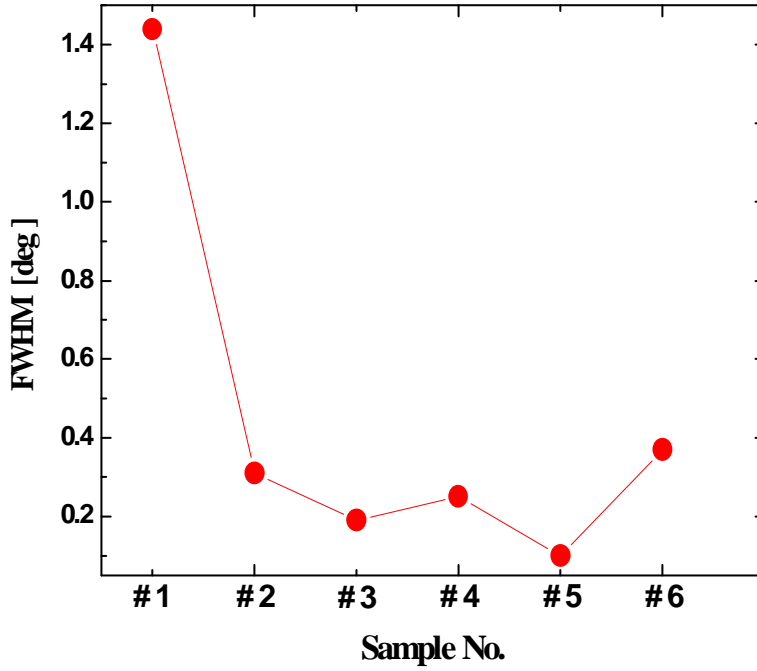


그림 4.13 열처리 조건에 따른 ZnO 박막의 XRD peak intensity 와 FWHM

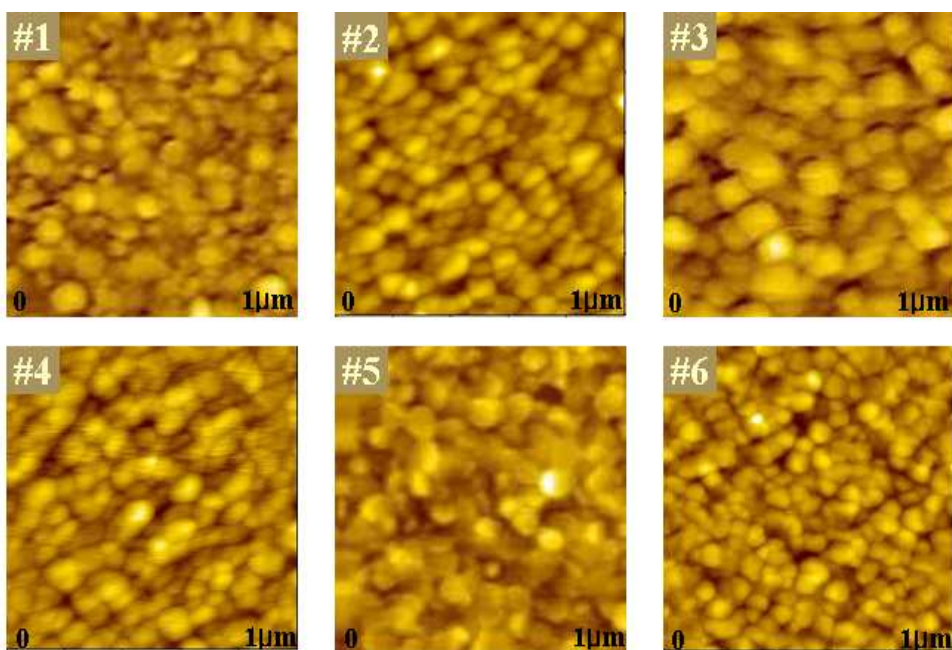


그림 4.14 열처리 조건에 따른 ZnO 박막의 AFM 표면 이미지

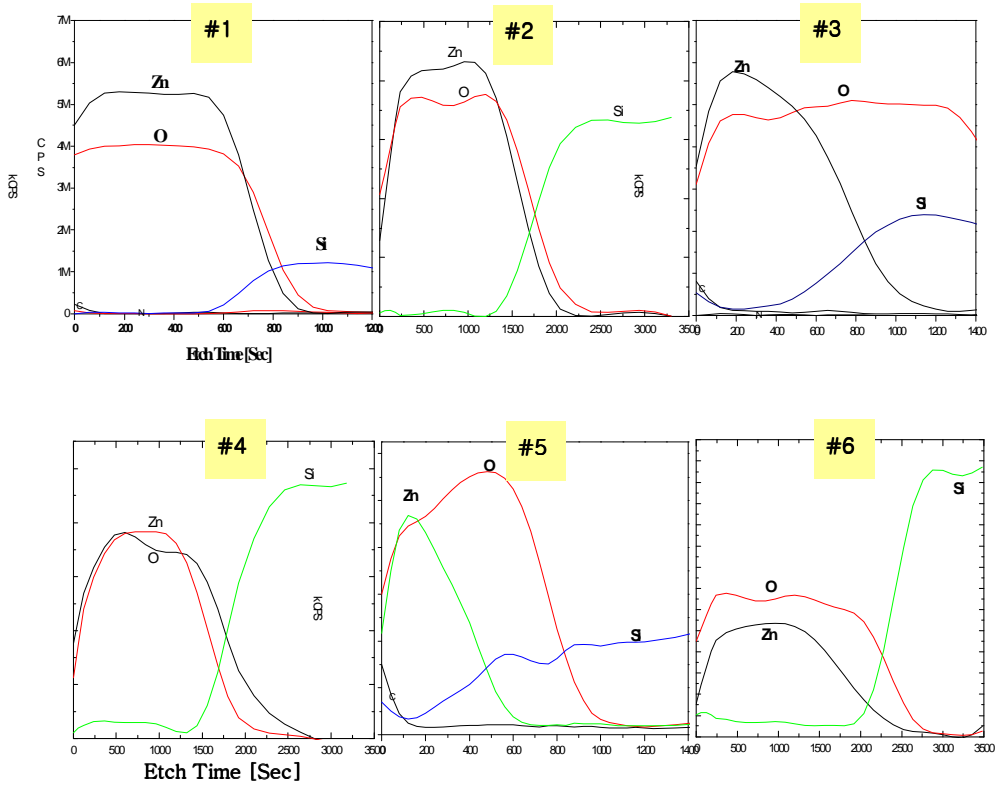


그림 4.14 열처리 조건에 따른 ZnO 박막의 Auger depth profiles

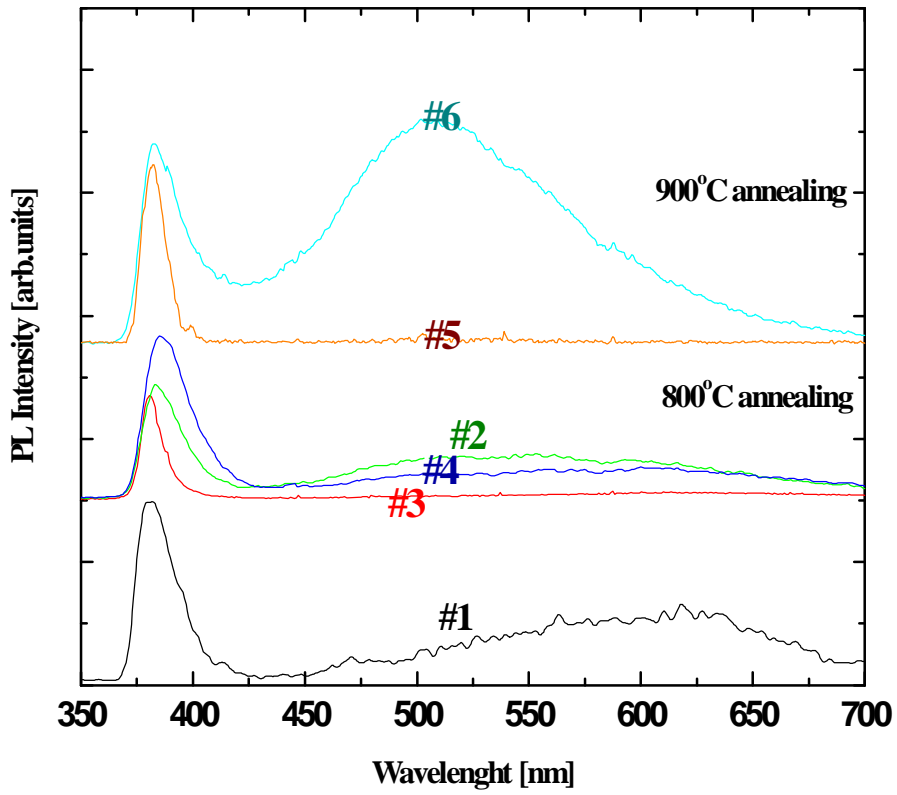


Fig. 5 열처리 조건에 따른 ZnO 박막의 PL spectra

Sample	Peak (nm)	FWHM (nm)	I (main peak) : I (deep level)
# 1	391	34.5	1 : 0.5
# 2	385	24.4	1 : 0.2
# 3	380	10.7	*
# 4	384.2	20.6	1 : 0.07
# 5	381.5	12	*
# 6	382	24	1 : 1.1

표 6. 열처리 조건에 따른 PL peak position, FWHM, 그리고 relative intensity of deep-level emission

## 5. 결 론

Si (111) 기판 위에 상온에서 증착된 ZnO 박막의 열처리 효과에 따른 구조적, 광학적 특성을 연구하였다. 스퍼터링 방법을 이용하여 ZnO 박막을 약 100 nm의 두께로 증착하고 열산화로에서 질소, 대기, 수증기의 분위기로 800, 900 °C의 온도에서 2시간 동안 열처리하였다. ZnO 박막의 AFM, XRD, PL 측정을 통해 구조적, 광학적 특성을 알아보고 Auger를 측정해 박막내의 산소 농도를 조사하였다.

1. ZnO 박막의 열처리 분위기에 따른 특성 변화를 알아보았다. 고온에서의 열처리로 인해 열처리 후 박막의 결정성과 광학적 특성이 향상되었다. 고온에서의 열처리가 불순물 발광을 다소 감소시키지만 질소 분위기에서는 불순물 발광이 약간 존재하며 완전히 제거하기 위해서는 산소 농도가 적절히 조절되어야 한다. 우리의 결과에서는 산소가 포함된 분위기 특히, 수증기 분위기에서 열처리하였을 때 가장 좋은 구조적, 광학적 특성을 나타내었다.
2. 수증기 분위기에서의 열처리 온도에 따른 박막의 특성을 조사하였다. 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 배향성도 감소하였다.
3. 박막 내 산소 농도에 따른 특성의 변화에 대해 조사하였다. 고온에서의

열처리로 인해 열처리 조건에 상관없이 구조적, 광학적 특성이 향상되었다. 특히 박막내의 산소의 농도와 아연의 농도가 거의 같을 때 결정성과 광학적 특성은 상당히 향상되며 산소의 농도가 아연의 농도보다 높을 때 박막의 특성은 나빠지는 것을 관찰할 수 있었다. 열처리 조건을 변화시켜 박막내의 산소 농도의 조절이 가능하며 산소의 농도와 아연의 농도가 거의 1:1이 될 때 ZnO 박막은 가장 좋은 특성을 가진다.

## 6. 참고문헌

서론

1. Y. Ito, K. Kushida, H. Kanda, H. Takeuchi, K. Sugaware and H. Onozato, *Ferroelectrics*, 134, 325 (1992)
2. T. Yamazaki, S. Wada, T. Noma, and T. Suzuki, *Sensors Actuators*, B13-14, 594 (1993)
3. W. W. Wenas, A. Yamada, and K. Takahashi, *J. Appl. Phys.*, 70, 7119 (1991)
4. D. C. Look, K. C. Reynolds, J. R. Sizelove, J. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell, and W. C. Harsch, *Solid State Commun.*, 105, 399 (1998)
5. Y. Chen, D. M. Bagnall, K-J. Koh, K-T. Pa가, K. Hirage, Z-Q. Zhu, T.Yao, *J. Appl. Phys.*, 84, 3912 (1998)
6. P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, and K. Matsubara, *J. Cryst. Growth*, 201, 627 (1999)
7. J. Narayan, K. Dovidenko, A. K. Sharma, and S. Oktyabrsky, *J. Appl. Phys.*, 84, 2597 (1998)
8. Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong, and H. W. White, *J. Cryst. Growth*, 216, 330 (2000)
9. T. Aoki and Y. Hatanaka, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 3257 (2000)



10. B. J. Kim and N-H Cho, J. Korean Ceramic Soc., 34, 1227 (1997)
11. 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)
12. T. Mitsuyu, S. One and K. Wasa, Jpn. J. Appl. Phys., 20, 99 (1981)
13. H. Zhang, Z. Ye and B. Zhao, J. Cryst. Growth, 210, 511 (2000).
14. Y. Kumagai, H. Murakami, S. Matsuki, A. Koukitu, K. Takemoto and H. Seki, Jpn. J. Appl. Phys., 39, L703 (2000).
15. Y. H. Song, J. H. Kim, H. J. Jang, S. R. Joon, J. W. Yang, K. Y. Lim and G. M. Yang, J. Korean Phys. Soc., 38, 242 (2001).
16. D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, and H. Morkoc, Solid State Commun., 101, 643 (1997)
17. X. Yang, G. Du, X. Wang, J. Wang, B. Liu, Y. Zhang, D. Liu, D. Liu, H. C. Ong, S. Yang, J. Cryst. Growth, 252, 275 (2003)
18. B. Lin, Z. Fu, and Y. Jia, Appl. Phys. Lett., 19, 943 (2001)
19. K. Vangeusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant and J. A. Voigt, Appl. Phys. Lett., 68, 403 (1996)

## 이론

1. F. C. M Van de Pol, Ceramic Bulletin, 69, 1959 (1990)

2. U. C. Oh, Ph. D. Thesis, Pohang Institute of Science & Technology (1993)
3. F. A. Kroger, The Chemistry of Imperfect Crystals, North-Holland, Amsterdam (1974)
4. P. Kasai, Phys. Rev., 130, 989 (1963)
5. K. Vangeusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant and J. A. Voigt, Appl. Phys. Lett., 68, 403 (1996)

## 결과

1. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffractions (Addision-Wesley, Reading, MA) 102 (1978)
2. S. Bethke, H. Pan and B. W. Wesseis, Appl. Phys. Lett., 72, 138 (1998)
3. Y. Chen, D. M. Bagnall, H. J. Koh, K. T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao, J. Appl. Phys., 84, 3912 (1998)
4. P. Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wang, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, Solid State Commun., 103, 8, 459-463 (1997)
5. 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)
6. S. Cho, J. Ma, Y. Kim, Y. Sun, G. K. L. Wong and J. B. Ketterson,

- Appl. Phys. Lett., 75, 18 (1999)
7. S. Bethke, H. Pan and B. W. Wesseis, Appl. Phys. Lett., 5, 138 (1998)
  8. Y. Chen, D. M. Bagnall, H. J. Koh, K. T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao, J. Appl. Phys., 84, 3912 (1998)
  9. P. Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wang, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, Solid State Commun., 103, 459 (1997)
  10. L. Spanhel and M. A. Anderson, J. Am. Chem. Soc., 113, 2826 (1991)
  11. D. M. Bagnall, Y. F. Chen, M. Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto, and T. Yao, J. Cryst. Growth, 184, 605 (1998)
  12. S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, J. Appl. Phys. 84, 2287 (1998)