

논문 19-8-13

## In-situ 분위기 Annealing에 따른 ZnO/Sapphire(0001) 박막의 구조적 특성 분석

### Analysis of the Structural Properties for ZnO/Sapphire(0001) Thin Films by In-situ Atmosphere Annealing

왕민성<sup>1,a</sup>, 유인성<sup>1</sup>, 박춘배<sup>1</sup>  
(Min-Sung Wang<sup>1,a</sup>, In-Sung Yoo<sup>1</sup>, and Choon-Bae Park<sup>1</sup>)

#### Abstract

In this paper the ZnO thin films, which has used spotlight of next generation short wavelength LEDs and semiconductor laser were deposited based on RF magnetron sputtering is described. The temperature at substrate and work pressure, which has implemented in sputtering process of ZnO thin films were settle down at 100 °C and 15 mTorr respectively. The ZnO 5N has used target. The thickness of ZnO thin films was about 1.6 μm which was measured by SEM analysis after the sputtering process. Structural properties of ZnO thin films by in-situ and atmosphere annealing were analyzed by XRD. Transformation of grain size and surface roughness were observed by AFM. XPS spectra showed that ZnO thin film had a peak positions corresponding to the Zn<sub>2p</sub> and the O<sub>1s</sub>. As form above XPS, we confirmed that post-annealing condition changed the atom ratio of Zn/O and microstructure in ZnO thin films.

**Key Words** : ZnO thin films, RF magnetron sputtering, In-situ annealing

#### 1. 서론

1996년 ZnO는 NBE (Near Band Edge emission)와 yellow deep-defect level emission의 발광기구가 GaN와 매우 유사하다는 연구결과가 발표된 이후 ZnO의 광학적 특성을 이용한 발광 소자 개발에 큰 관심을 갖게 되었다[1,2]. ZnO는 II-VI족 직접 천이형 화합물 반도체로서 GaN와 같은 육방정계 울자이트(Wurtzite) 결정구조이며, 상온에서 3.37 eV의 wide band gap을 가지고 있다. 현재 단파장 영역의 LED (Light-Emitting Diode) 나 LD (Laser Diode)에 널리 사용되고 있는 GaN와 구조적으로나 광학적으로 비슷한 특성을 가지

고 있어, 보다 안정적이고 경제적으로 저렴한 ZnO 기반의 UV 단파장 LED 개발에 대한 연구가 최근 활발히 이루어지고 있다[3-7]. ZnO는 이러한 특성 이외에도 매우 낮은 결합 밀도를 갖는 고품질의 ZnO 박막의 합성이 가능하며, ZnO의 엑시톤 결합 에너지는 GaN (24meV)에 비해 약 2.5배가 높은 60meV로, ZnO 광소자가 실현될 경우 고효율의 광소자를 기대할 수도 있다. 또한 Zn-O 결합력이 Ga-N 결합력에 비해서 크기 때문에, 용점이 약 2000 °C가 되며 이로 인한 기계적, 열적 저항력이 높아 소자로서의 신뢰성을 높일 수 있다[8,9].

일반적으로 ZnO는 Zn 이온과 O 이온의 이온 반경의 큰 차이로 소결 및 박막 공정에서 침입형 Zn 이온(Zn<sup>2+</sup>)이나 산소 공공 이온(Vo<sup>2+</sup>) 등과 같은 결함을 발생하여 부정비 화합물의 형태를 갖게 되고, 이러한 결함에 의한 이온은 결정 내에서 도너 이온 역할을 하여 n형 전도특성을 보인다. ZnO 계 LED와 LD의 개발과 응용을 위해서는 스트레스가 적고 화학 양론비가 우수한 p형 ZnO 박막의

1. 원광대학교 전기전자 및 정보공학부

(전북 익산시 신용동 344-2)

a. Corresponding Author : peterwms@nate.com

접수일자 : 2006. 5. 16

1차 심사 : 2006. 6. 7

심사완료 : 2006. 6. 30

제작이 이루어져야 한다. 그러나 자연적인 침입형 Zn 이온과 산소 공공 이온과 같은 도너 이온에 비해 억셉터 이온은 낮은 doping 용해도와 결정 내의 결함과 억셉터의 복합체 형성, 그리고 doping된 dopant의 침입형 자리의 위치 등과 같은 문제로 p형 박막의 성장은 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 최근까지 p형 ZnO 박막에 관한 연구는 계속되고 있으나 재현성 있고 안정적인 제작 방법에 대해서는 미미한 상태이다[6-12]. 또한, ZnO 박막의 후열처리에 의한 구조적, 광학적 특성에 관한 연구는 보고되고 있으나[3,13], 정량분석에 의한 ZnO 박막의 특성에 관한 연구는 거의 보고된 바 없다.

In-situ 후열처리는 분위기 가스 종류와 가스 압력을 제어할 수 있는 장점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 in-situ 후열처리에 의해 ZnO 박막의 Zn/O 정량비를 제어할 목적으로, as-grown ZnO 박막을 제조하여 in-situ 후열처리와 furnace 후열처리를 실시하여 비교·검토하고자 한다. 또한, 후열처리를 실시한 ZnO 박막의 결정성 분석과 Zn와 O의 정량분석을 실시하여, in-situ 후열처리 공정에서 산소의 거동에 따른 구조적 특성 변화에 대해서도 고찰한다.

## 2. 실험

### 2.1 실험 방법

본 연구에서 사용된 as-grown ZnO 박막 시편은 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 ZnO 5N 타겟을 사용하여 약 1.6 μm 두께로 증착하였다. 연구에 사용된 기판은 이전 보고한 기판의 종류에 따른 막질 연구에서 ZnO 박막 특성이 가장 우수한 (0001) 사파이어 기판을 사용하였다[5]. 박막 제조를 위한 RF 스퍼터링의 증착조건은 초기진공도 8.0×10<sup>-6</sup> Torr, 작업진공도 15 mTorr, RF power 210 W로 하였다. 분위기 가스는 Ar과 O<sub>2</sub>를 각각 32 sccm과 8 sccm으로 설정하였으며, 표 1에 as-grown ZnO 박막 증착 조건을 정리하였다. 이렇게 증착된 as-grown ZnO 박막은 후열처리 공정에서 ZnO 박막 내에서의 산소의 거동과 이때 변화되는 박막의 구조적 특성 분석하기 위해 in-situ 후열처리 공정을 수행하였다. 후열처리 공정은 원활한 산소 이온 주입을 위하여 Zn가 활발히 활성화하는 600 °C의 후열처리 공정과 높은 열에너지가 산소 이온 주입에 미치는 영향을 확인하기 위하여 800 °C 후열처리 공정을 실시하였다. 또한, in-situ 후열처리와 furnace를 이용한 일반적인 후열처리의 비교를 위해 600 °C furnace에서 후열처리

표 1. as-grown ZnO 박막 증착을 위한 RF 스퍼터링 조건.

Table 1. Conditions of RF sputtering to deposit as-grown ZnO thin films.

파라미터	공정 조건
기판	Sapphire (0001)
스퍼터 타겟	ZnO 5N
초기 압력	8×10 <sup>-6</sup> Torr
작업 압력	15 mTorr
RF Power	210 W
Pre-스퍼터링 시간	5 min
증착 시간	3 hr
기판 온도	100 °C

를 하였다. 후열처리 시간은 in-situ와 furnace 열처리 모두 2시간동안 이루어졌으며, in-situ 후열처리에서는 as-grown 상태의 박막을 vent 공정 없이 고진공 상태의 챔버를 유지한 후, 산소를 15 mTorr를 유지하며 90 sccm을 흘렸다. furnace에서 수행된 일반적인 후열처리 공정은 대기 중에서 air 분위기 furnace 열처리를 하였다.

### 2.2 특성 분석

RF 마그네트론 스퍼터링에 의해 얻어진 as-grown ZnO 박막은 분위기 후열처리를 실시하기에 앞서 SEM을 이용하여 ZnO 박막의 표면과 단면을 분석하였다. 그림 1은 as-grown ZnO 박막의 표면과 단면 SEM 사진이다. as-grwon ZnO 박막의 표면은 모든 grain의 size가 균일하였으며, 단면에서는 사파이어 기판 위에 성장된 ZnO 박막은 우수한 c축 우선 배향 특성을 보이는 것으로 나타났다. 산소 분위기 in-situ 후열처리 온도의 변화와 air 분위기 furnace 후열처리에 따른 ZnO 박막의 결정성은 X선 회절 분석(XRD: X-ray diffraction) 방법을 통해 이루어졌다. 또한, 후열처리에 따른 ZnO 박막의 표면 분석은 AFM (Atomic Force Microscope, KBSI: MultiMode + BioScope)을 이용하여 ZnO 박막의 grain size 변화와 RMS roughness 변화를 측정하였다. 마지막으로 후열처리에 따른 ZnO 박막의 Zn와 O의 정량분석과 함께 결합에너지의 분석을 위해 XPS (X-ray Photoelectron Spectrometer, KBSI: ESCALAB 250 XPS spectrometer)를 이용하였다.

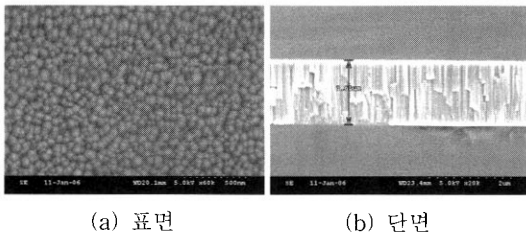


그림 1. as-grown ZnO 박막의 SEM 사진.  
Fig. 1. SEM photographs of as-grown ZnO films.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 as-grown, air 분위기 furnace 후열처리, 산소 분위기 in-situ 후열처리에 따른 ZnO 박막의 XRD 패턴을 보여주고 있다. X선 회절분석을 통해 본 연구에서 얻어진 모든 undoped ZnO 박막에서 34.4°에서 약 140,000 이상의 높은 피크 강도를 보였다. 이것은 ZnO계 발광 소자 적용에 필요한 c-축 우선배향성과 우수한 (0002) 피크를 갖는 as-grown ZnO 박막을 성장시켰음을 보여준다 [9-11]. 일반적인 X선 회절 분석 결과를 나타낸 그림 2의 결과를 바탕으로 (0002) ZnO의 강도와 함께 결정성의 정량적인 분석을 위해 FWHM을 측정하였다.

ZnO (0002) 피크에 대한 정확한 FWHM 값을 얻기 위해 XRD 회절분석의 분해능을 0.002° 단위로 분석하였으며, 그림 3에 그 결과를 정리하였다. XRD 분석에서 as-grown ZnO 박막이 가장 높은 피크를 나타내었는데 이것은 스퍼터링 공정 중에 주입된 산소에 의하여 Zn/O의 비율이 1/1인 고품질의 ZnO 박막이 증착된 것으로 사료된다. 또한 분위기 후열처리 시편 중에서 600 °C의 O<sub>2</sub> 분위기에서 in-situ 후열처리를 실시한 ZnO 박막의 XRD 피크가 가장 높게 나타났으며, 또한 FWHM에서도 가장 낮은 수치를 나타내었다. FWHM의 변화를 살펴보면 600 °C에서는 air 분위기 후열처리보다 in-situ 후열처리의 FWHM 수치는 감소하는 경향성을 보였으나, 후열처리 온도가 800 °C로 상승하면서 급격히 FWHM의 수치는 상승하였다. 이것은 그림 2에서의 후열처리 후 XRD 피크 변화와 같은 경향을 보여주고 있다. 후열처리 방법뿐만 아니라 후열처리 가스 분위기와 온도에 따라서 ZnO 박막에 도핑되는 O 이온의 농도가 다르며 이것은 ZnO

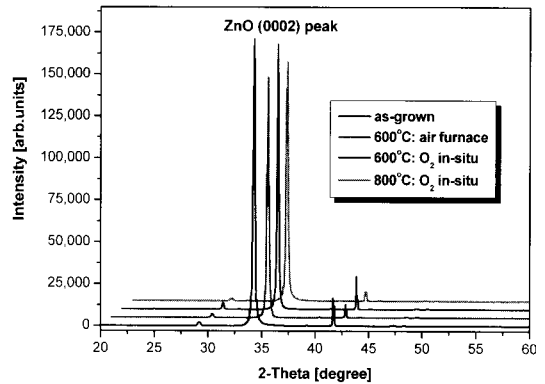


그림 2. ZnO 박막의 XRD 패턴.  
Fig. 2. XRD patterns of ZnO films.

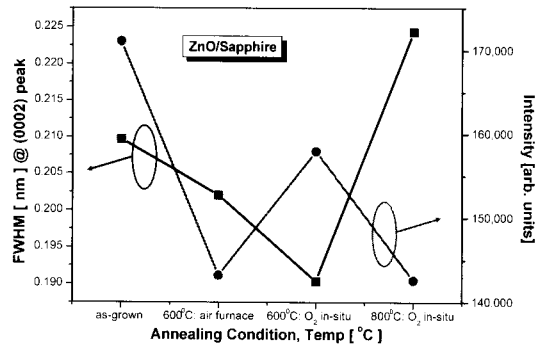


그림 3. ZnO 박막의 (0002) 피크에서 검출된 FWHM 곡선.  
Fig. 3. FWHM curve measured at (0002) peak of ZnO films.

의 결정성에 영향을 미치게 된다. 본 연구에서는 XRD 분석에서 (0002) 피크의 강도와 FWHM의 변화를 분석하여 분위기에 따른 ZnO 박막의 결정성 변화를 확인하였다.

그림 4는 AFM을 이용한 후열처리 방법과 후열처리 온도에 따른 ZnO 박막의 3차원 표면 사진이며, 표면 거칠기(RMS-Root Mean Square)와 결정립 크기에 대한 결과를 나타내었다. 3차원 표면 분석에 사용된 이미지 스케일 영역은 1 μm×1 μm로 하였다. as-grown ZnO 박막에 비해 후열처리를 실시한 ZnO 박막의 결정립 크기는 증가함을 알 수 있다. 또한, as-grown ZnO 박막과 in-situ 후열처리 박막의 열처리 온도에 따른 변화를 고찰해 보면,

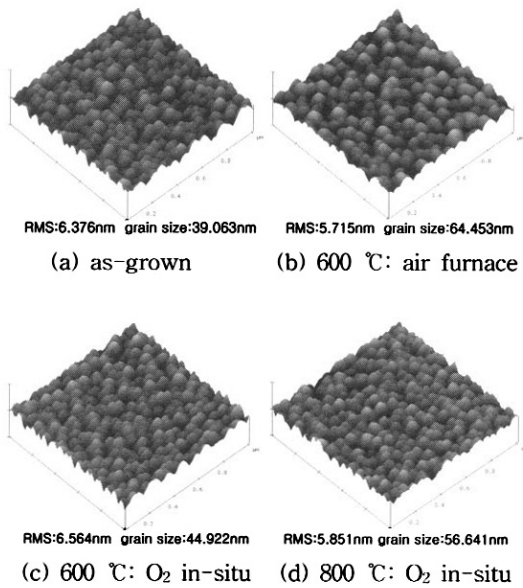


그림 4. ZnO 박막의 AFM 3D 이미지.  
Fig. 4. AFM 3D images of ZnO thin films.

600 °C in-situ 후열처리에서 표면의 거칠기의 변화보다 결정립의 크기가 증가하며 800 °C로 in-situ 후열처리 온도가 증가하면 결정립의 크기와 함께 표면 거칠기는 감소한 것으로 나타났다. 또한 같은 후열처리 온도인 600 °C에서 진행된 산소 분위기 in-situ 후열처리와 air 분위기 furnace 후열처리를 실시한 ZnO 박막의 분석결과, air 분위기 furnace 후열처리를 실시한 ZnO 박막은 더 낮은 거칠기와 큰 결정립을 보였을 뿐만 아니라 4 종류의 ZnO 박막 중에서 가장 작은 RMS 값(5.715 nm)과 가장 큰 결정립의 크기 (64.453 nm)를 보였다. 후열처리 방법과 가스분위기 그리고 온도에 따라서 ZnO 박막은 각각 다른 양의 O 이온 주입으로 ZnO 결정성에 영향을 미치게 되었다. 이것은 ZnO 표면 결정립의 변화를 가져왔으며, 후열처리 분위기와 온도에 따른 ZnO 박막의 RMS 값과 결정립의 크기도 다르게 나타났다.

산소 분위기 in-situ 후열처리의 온도와 후열처리 방법에 따른 ZnO 박막의 Zn와 O의 결합 에너지와 ZnO 박막 내에서 Zn와 O 원소의 정량비를 분석하기 위해 XPS 분석을 실시하였다. 그림 5에서 Zn<sub>2p</sub>와 O<sub>1s</sub>의 고유한 결합 에너지를 확인하였다. Zn<sub>2p</sub>와 O<sub>1s</sub> 피크의 변화를 보면 결합 에너지의 피크의 이동과 피크의 강도는 모두 같은 형태를

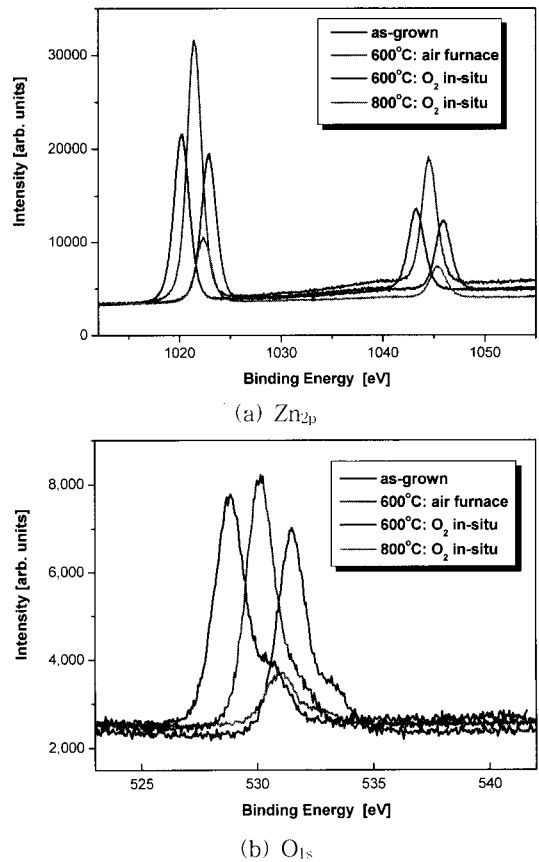


그림 5. ZnO 박막의 XPS 스펙트럼.  
Fig. 5. XPS spectra of ZnO thin films.

보여주고 있다. 산소 분위기 in-situ 후열처리 온도에 따라 피크의 변화를 확인하면, as-grown ZnO 박막에 비해 600 °C에서 in-situ 후열처리를 실시한 ZnO 박막에서 더 높은 결합 에너지를 보였다. 그러나 후열처리 온도가 800 °C로 올라가면 다시 결합 에너지는 낮아지고 피크의 크기도 현저히 작아지고 있다. 이것은 적정 온도까지의 in-situ 후열처리에서는 Zn와 O 원자의 결합이 향상되지만 800 °C정도의 in-situ 후열처리에서는 너무 높은 후열처리 온도에 의해 ZnO 박막의 화학적 결합특성이 현저히 떨어지게 됨을 보인다. 같은 온도 600 °C에서 in-situ와 furnace 후열처리를 실시한 ZnO 박막의 피크를 보면, furnace 후열처리를 실시한 ZnO 박막의 결합 에너지는 in-situ 박막에 비해 적게 나타났으나 피크의 강도는 매우 높게 나타났다. 표 2에 후열처리 공정에 따른 Zn와 O 원소들의 결합 에너지를 정리하였다.

표 2. XPS 분석에서 측정된 Zn2p와 O1s의 결합 에너지와 Zn/O 비율.

Table 2. Binding energy and Zn/O ratio measured at XPS analysis.

Substrate	Zn <sub>2p</sub> [eV]		O <sub>1s</sub> [eV]	Zn/O rate
	1st	2nd		
as-grown	1020.1	1043.3	528.8	1/1.0362
600 °C:				
air furnace	1021.3	1044.5	530.1	1/1.0918
600 °C:				
O <sub>2</sub> in-situ	1022.8	1045.9	531.4	1/1.1504
800 °C:				
O <sub>2</sub> in-situ	1022.2	1045.3	530.9	1/0.6774

표 2에서는 원소들이 갖는 결합 에너지와 함께 ZnO 박막을 구성하고 있는 Zn/O 원소들의 비율이 XPS 분석을 통해 얻어져 정리한 것이다. 본 연구에서 얻어진 as-grown ZnO 박막은 이미 Zn/O 비율이 1/1.0362로 산소 원자가 더 많이 존재한 것으로 확인되었다. ZnO 박막의 스퍼터링 공정에서 스퍼터링 가스인 Ar 가스와 함께 8 sccm의 산소가 함께 들어가 산소의 부족을 해결함과 동시에 잉여의 산소 원소가 더 함유된 것으로 사료된다. 산소 분위기 in-situ 후열처리의 온도에 따른 Zn/O 비율의 변화를 보면, 600 °C에서 가장 높은 산소 함유를 보이나 800 °C에서 현저히 감소하게 되는데, 이것은 600 °C에서 후열처리 동안 산소가 ZnO 박막 내부로 확산되어 원소 간의 결합 에너지의 변화를 유도하지만 800 °C에서는 높은 열에너지로 인해 원소들의 결합 에너지가 감소되고 화학양론적인 비율이 현저히 깨짐을 보여준다. 또한, 같은 온도에서 후열처리 방법에 따른 Zn/O의 비율을 분석하면 air 분위기 furnace 후열처리를 실시한 ZnO 박막에 비해 산소 분위기 in-situ 후열처리를 실시한 ZnO 박막에서 산소의 비율이 더 높은 것을 알 수 있으며, 이로 인해 원소들의 결합에너지가 변경된 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 ZnO계 발광 소자 개발을 위한 스트레스가 적고 화학조성비가 우수한 고품질의 ZnO 박막의 제작을 위해 RF 마그네트론 스퍼터링

에 의해 얻어진 as-grown ZnO 박막을 산소 분위기 in-situ와 air 분위기 furnace 후열처리 공정을 실시하였다. 이렇게 얻어진 ZnO 박막의 결정성의 변화와 함께 원소들의 결합 에너지와 Zn/O의 함량비 등에 대한 해석을 통해 후열처리 분위기와 온도가 ZnO 박막에 미치는 영향을 집중적으로 분석하였다. 이들 분석 결과를 정리하면 다음과 같다.

- 1) SEM 분석에서 as-grwon ZnO 박막의 표면은 모두 grain의 size가 균일하였고, XPS 분석 결과 as-grown ZnO 박막은 스퍼터링 공정에서 주입된 산소가스에 의해 이미 Zn 원소보다 O 원소가 많은 as-grown ZnO 박막임을 확인하였다.
- 2) 본 연구에서 얻어진 모든 ZnO 박막 시편은 XRD 패턴에서 34.4°의 우수한 (0002)피크를 보여주고 있으며, FWHM 결과에서 as-grown ZnO 박막은 후열처리를 통해 FWHM 값이 작아짐을 보여 결정성이 더욱 개선된 것을 확인하였다.
- 3) 600 °C에서 air 분위기 furnace 후열처리를 실시한 ZnO 박막이 가장 큰 결정립의 크기를 보임과 동시에 가장 낮은 표면 거칠기를 보였다. 그리고 in-situ 후열처리 온도에 따라 600 °C까지는 표면형태의 변화가 크지 않지만 800 °C에서는 표면 거칠기가 현저히 작아지고 결정립의 크기도 증가함을 보였다.
- 4) XPS 분석에서 원소들의 결합 에너지의 변화를 확인하였으며, 600 °C in-situ 후열처리 공정에서 가장 높은 원소들의 결합에너지를 보였고, in-situ 후열처리 온도가 800 °C로 증가하면 결합에너지 감소와 함께 피크의 감소를 확인하였다.
- 5) ZnO 박막의 Zn와 O 원소들의 정량 분석에서 후열처리 방법과 in-situ 후열처리 온도에 따라 박막에 대한 원소들의 함량비가 현저한 차이를 확인하였다. 이러한 연구 결과는 지금까지 보고된 XRD 분석이나 구조적 분석에 이용된 AFM 분석보다 XPS 분석을 실시함으로써 ZnO 박막의 구조적 해석을 명확하게 할 수 있음을 알 수 있다.
- 6) 본 연구 결과를 이용하여 Zn/O 정량비가 1/1인 고품질의 ZnO 박막을 제작할 수 있을 뿐만 아니라, 원소들의 함량비에 따른 전기적, 광학적 특성의 변화와 연계한 ZnO계 발광 소자 개발을 위한 자료로 크게 활용될 것으로 기대된다.

## 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었음.

## 참고 문헌

- [1] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, and H. Morkoc, "Similarities in the bandedge and deep-centre photoluminescence mechanisms of ZnO and GaN", *Solid State Commu.*, Vol. 101, No. 9, p. 643, 1997.
- [2] S. L. King, J. G. E. Gardeniers, and I. W. Boyd, "Pulsed-laser deposited ZnO for device applications", *Appl. Surface. Sci.*, Vol. 96-98, No. 2, p. 811, 1996.
- [3] 김재홍, 이 천, "사파이어 기판 위에 증착된 ZnO 박막의 기판온도와 산소 가스량에 따른 특성", *전기전자재료학회논문지*, 18권, 7호, p. 652, 2005.
- [4] 배상혁, 윤일규, 서대식, 명재민, 이상렬, "PLD 증착 변수에 따른 II-VI족 화합물 ZnO 반도체 박막의 발광 특성 연구", *전기전자재료학회논문지*, 14권, 3호, p. 246, 2001.
- [5] 유인성, 소순진, 박춘배, "기판의 결정구조에 따른 RF 스퍼터링 ZnO 박막의 성장과 미세 구조 분석", *전기전자재료학회논문지*, 19권, 5호, p. 461, 2006.
- [6] S.-J. So and C. B. Park, "Diffusion of phosphorus and arsenic using ampoule-tube method on undoped ZnO thin films and optical properties of P-type ZnO thin films", *J. Cryst. Growth*, Vol. 285, No. 4, p. 606, 2005.
- [7] W. Xu, Z. Ye, T. Zhou, B. Zhao, L. Zhu, and J. Huang, "Low-pressure MOCVD growth of p-type ZnO thin films by using NO as the dopant source", *J. Cryst. Growth*, Vol. 265, No. 1, p. 133, 2004.
- [8] Y. R. Ryu, W. J. Kim, and H. W. White, "Fabrication of homostructural ZnO p-n junctions", *J. Cryst. Growth*, Vol. 219, No. 4, p. 419, 2000.
- [9] 소순진, 왕민성, 박춘배, "Undoped ZnO 박막에 ampoule-tube 방법을 이용한 P와As의 확산과 p형 ZnO 박막의 전기적 특성", *전기전자재료학회논문지*, 18권, 11호, p. 1043, 2005.
- [10] X. L. Guo, H. Tabata, and T. Kawai, "Pulse laser reactive deposition of p-type ZnO film enhanced by an electron cyclotron resonance source", *J. Cryst. Growth*, Vol. 223, No. 1, p. 135, 2001.
- [11] J. Y. Huang, Z. Z. Ye, H. H. Chen, B. H. Zhao, and L. Wang, "Growth of N-doped p-type ZnO films using ammonia as dopant source gas", *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol. 22, p. 249, 2003.
- [12] K. K. Kim, H. S. Kim, D. K. Hwang, J. H. Lim, and S. J. Park, "Realization of p-type ZnO thin films via phosphorus doping and thermal activation of the dopant", *J. Appl. Phys.*, Vol. 83, No. 1, p. 63, 2003.
- [13] 이주영, 김홍승, 정은수, 장낙원, "열처리한 ZnO 박막 내의 산소 농도 변화에 따른 구조적, 광학적 특성 연구", *전기전자재료학회논문지*, 18권, 7호, p. 600, 2005.