

## Atomic Layer Epitaxy에 의해 제작된 ZnO 박막의 후열처리에 따른 발광특성연구

신경철 · 임종민 · 강승모 · 이종무†

인하대학교 공과대학 재료공학부  
(2004년 3월 11일 접수)

### Post annealing effect on the photoluminescence properties of ZnO thin films prepared by atomic layer epitaxy

Kyoungchul Shin, Jongmin Lim, Seungmo Kang and Chongmu Lee†

*Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751 Korea*

(Received March 11, 2004)

#### 요 약

Atomic Layer Epitaxy (ALE)법으로 Zn 소스인 DEZn과 oxygen 소스인 H<sub>2</sub>O를 사용하여 (001) sapphire 기판 위에 기판온도를 ALE 공정온도 범위인 170°C와 CVD 공정온도범위인 400°C에서 ZnO 박막을 증착하였다. 후열처리에 따른 발광 특성을 조사하기 위해서 산소분위기에서 600~1000°C의 온도로 1 시간 동안 후열처리한 후에 He-Cd laser를 사용하여 Photoluminescence (PL) 특성을 측정하였다. 170°C와 400°C에서 증착된 시편의 경우 모두 as-grown 상태에서는 거의 발광이 일어나지 않았으나 후열처리를 거치면서 발광이 일어났으며 열처리온도가 높을수록 발광강도는 증가하였다. 400°C에서의 증착된 시편의 경우는 CVD 반응이 일어나 Zn-Zn 결합이 많이 생성되어 열처리 온도가 증가하여도 발광강도가 약하였고 가시광 영역의 발광이 크게 증가한 반면 170°C에서 증착된 시편의 경우는 열처리 온도가 증가할수록 UV영역의 발광강도만이 크게 증가하였으며 가시광 영역에서의 발광은 거의 증가하지 않았다.

주제어 : ZnO, Atomic Layer Epitaxy, Photoluminescence, 후열처리, (001) 사파이어 기판

#### Abstract

High-quality ZnO films were grown on sapphire (001) substrates by the atomic layer epitaxy (ALE) technique using DEZn as a Zinc precursor and H<sub>2</sub>O as an oxidant at both 170°C and 400°C which are in the ALE and the CVD process temperature ranges, respectively. The films were annealed in an oxygen atmosphere in the temperature range from 600 to 1000°C for an hour and then investigate photoluminescence (PL) properties using He-Cd laser. PL intensity tends to increase as the annealing temperature increase for both the annealed ZnO films grown at 170°C and 400°C, while PL did not nearly occur at the as-deposited ones. The PL intensity of the ZnO film grown at 400°C is low after it is annealed at high temperature owing to a large number of Zn-Zn bonds although it has increased in the visible light wavelength region after annealing. In contrast the PL intensity has increased significant in the visible light region after annealing.

Key Words : ZnO, Atomic Layer Epitaxy, Photoluminescence, Post annealing, (001) Sapphire substrate

## 1. 서 론

ZnO는 II-VI족 화합물 반도체로 많은 특징을 가지고 있으며, 투명전도막 [1], 가스센서 [2,3], 바리스터 [4], acoustic wave 소자 [5], UV 레이저 [6,7] 등 다양하게 적용되고 있다. R.F. Service [8]는 상온에서 3.37eV의 band gap을 가지고, 60 meV의 exciton binding energy를 갖는 ZnO가 UV 레이저 다이오드로서의 잠재적인 가능성을 보고한 이후 ZnO는 더 많은 관심을 모으고 있다.

ZnO 박막은 sputtering, MBE(molecular beam epitaxy, MBE), spray pyrolysis, MOCVD(metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD), PLD(pulsed laser deposition), ALE(atomic layer epitaxy, ALE)법 등으로 제작되어지며, 이러한 박막성장기술과 후열처리에 의해서 많은 영향을 받는다. 그 중에서 ALE법은 일종의 CVD 기술이지만, 기존의 CVD법에서와는 달리 소스와 반응물을 시분할로 주입함으로써 소스간의 기상반응을 제거하고 표면에서 제한된 반응을 유도하므로 기상반응으로 인한 particle의 발생이 억제되고 소스 양과는 무관하게 원자층 단위로 증착된다. 그러므로 ALE법은 기존의 박막성장기술에 비해 우수한 계단도포(step coverage) 특성을 갖고, 조성제어가 용이하며 [11], 박막두께를 원자층 단위로 제어할 수 있고, 불순물이나 particle 등의 유입을 방지할 수 있는 것으로 알려져 있다. 또한 낮은 공정온도에서 박막성장이 가능하다는 강한 장점을 가지고 있다.

본 연구에서는 ALE법을 이용하여 ZnO와 같은 육방정계구조를 갖는 (001) sapphire 기판위에 ZnO박막을 증착하였으며 [9,10], ZnO 박막 증착시 ALE 공정온도(170℃)와 CVD 공정온도(400℃)의 두 가지 기판온도 조건과 후열처리온도에 따른 PL 특성을 통해 발광특성을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

Fig. 1은 ALE 장비를 나타내며, Atomic Layer Epitaxy ALE법에 의하여 Zn 소스인 Diethylzinc(DEZn)와 oxygen 소스인 H<sub>2</sub>O (D.I. Water)를 사용하여 sapphire 기판 위에 ZnO 박막을 증착하였다. 이때 DEZn과 H<sub>2</sub>O의 저장소(reservoir)는 10℃로 온도를 유지하였으며, 두 소스의 챔버내 유입은 carrier gas를 사용하지 않고 챔

버 내부와의 압력차를 이용하여 밸브 개폐만으로 제어하였다. 반응이 끝난 소스는 50sccm의 N<sub>2</sub> purge를 실시하여 제거하였다.

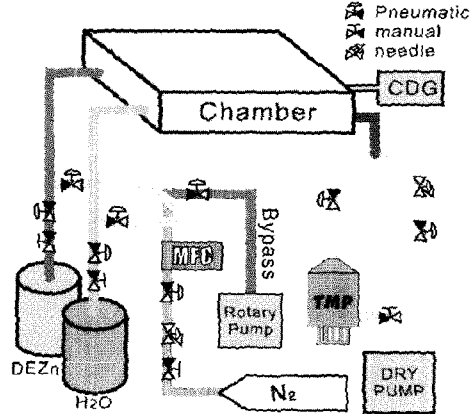


Figure 1. Schematic diagram of the ALE system

공정조건으로는 먼저 DEZn를 1초간 챔버내부로 유입시켜 기판과 반응하게 한 뒤 50 sccm의 N<sub>2</sub> gas purge를 10초간 실시하여 남은 소스를 제거 하였으며 그 후 H<sub>2</sub>O를 5초간 챔버내부로 유입 반응시킨 후 다시 50 sccm의 N<sub>2</sub> gas purge를 10초간 실시하여 남은 소스를 제거하였고, 이 네 단계를 한 cycle로 하여 반복하였다. 기판온도는 ALE 공정온도 범위인 170℃와 CVD 공정온도인 400℃, 이 두 가지 조건으로 하였으며, 공정중 챔버내의 압력은 0.3~0.5 torr 사이를 유지시켜 주었으며, 두 경우의 ZnO 박막의 두께를 380nm로 성장시켰다. 자세한 실험조건은 table 1에 나타내었다.

Table 1. Experimental Condition

Parameter	Condition
Source	Diethylzinc (DEZn)
Oxidant	H <sub>2</sub> O (D.I. Water)
Carrier gas	No gas
Process pressure	0.3~0.5 torr
Substrate	(001) Sapphire wafer
Substrate temp.	170℃, 400℃
Reservoir temp.	10℃
Cycle sequence	DEZn/N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/ N <sub>2</sub>
Source step time (sec)	1 / 10 / 5 / 10

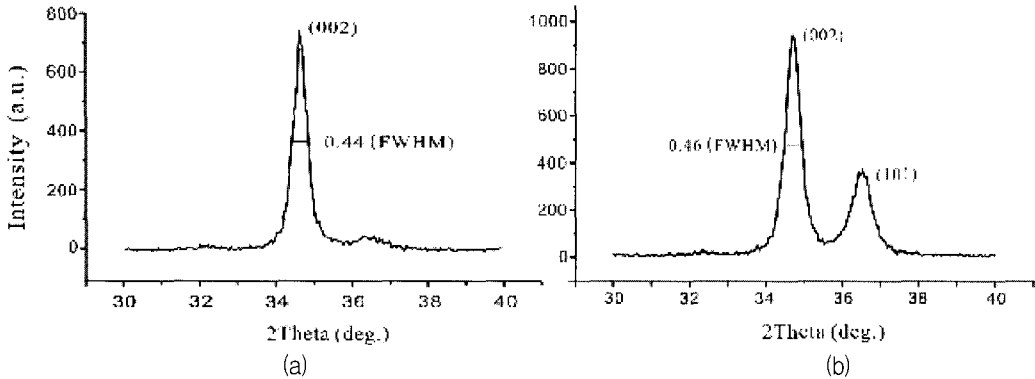


Figure 2. XRD curves of ZnO films on (001) sapphire substrate (a) 170°C (b) 400°C

ALE법으로 성장시킨 ZnO 박막의 결정성을 평가하기 위해 XRD 스펙트럼 분석을, 표면 morphology를 조사하기 위해 SEM 분석을 실시하였으며, ZnO 박막의 후열처리에 따른 발광특성은 170°C, 400°C 두 가지 다른 온도에서 증착한 ZnO 박막을 산소분위기에서 1 시간 동안 600~1000°C로 열처리를 한 후 He-Cd 레이저 (exciton wavelength : 325 nm, power : 200 mV)를 사용하여 상온과 저온(10K)에서의 발광특성을 조사하였다.

의 결정성보다 우수하지 못하였다 [19-24]. 또한 ALE 공정온도범위 이상(400°C)으로 올려주어도 그 특성상 작은 결정립도와 두께가 매우 균일하고 거칠기가 작은 표면 특성을 보여 주었으나, 결정성은 (002)와 (101)의 다결정 특성을 보여주었다. Fig. 3은 시편을 평면 회전시켜 XRD 측정된 것으로 방위각 60°마다 큰 피크를 나타내고 있으며, 이는 ALE법으로 성장시킨 ZnO 박막의 결정이 hexagonal 임을 확인시켜 준다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 ALE법으로 공정온도 170, 400°C에서 제작된 ZnO 박막의 XRD 스펙트럼을 보여준다. ALE법으로 공정온도 170°C에서 성장시킨 ZnO 박막은 (002) ZnO 단결정 박막을 얻을 수 있었으나 결정립도(grain size)가 작고 ALE 공정온도의 저온 특성으로 인해 기존의 보고된 여러 박막성장기술로 성장시킨 ZnO 박막

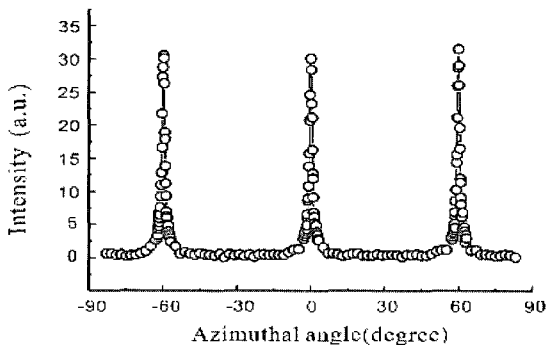


Figure 3. XRD phi-scan curve of ZnO film on sapphire (001) substrate

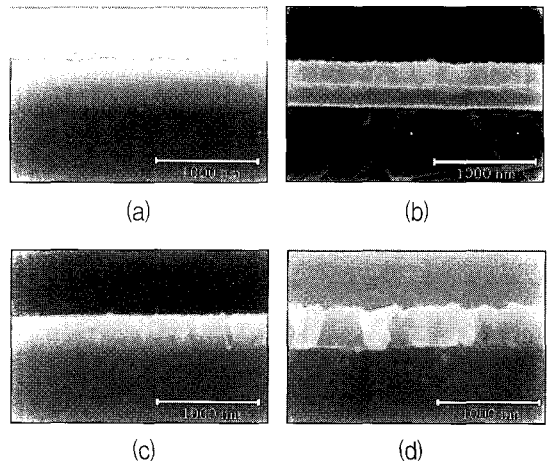


Figure 4. Scanning electron microscope images of ZnO thin films grown by ALE (a) as grown (b) 600°C annealing (c) 800°C annealing and (d) 1,000°C annealing

Fig. 4는 ALE법으로 공정온도 170°C에서 성장시킨 ZnO 박막을 as-grown 상태와 후열처리온도에 따라 SEM을 통하여 측면에서 분석한 사진이다. Fig. 4에서

보다시피 as-grown 상태의 ZnO 박막의 표면 morphology는 비교적 매끄러운 반면, 후열처리 온도가 ZnO 박막의 표면 morphology는 점차 거칠어졌다. 특히, 1,000°C에서 후열처리한 ZnO 박막의 경우 as-grown 상태와 600, 800°C에서 후열처리한 ZnO 박막에 비해 표면 morphology는 크게 거칠었으며, ZnO의 결정립도가 크게 성장하였다.

Fig. 5는 ALE 공정온도인 170°C에서 증착된 ZnO 박막을 산소분위기에서 1 시간 동안 600~1000°C로 열처리한 후의 상온 PL 특성을 보여주며 열처리 온도가 증가함에 따라 UV 영역에서의 발광이 크게 증가하였고, 가시광 영역에서의 발광은 미약하게 나타났다.

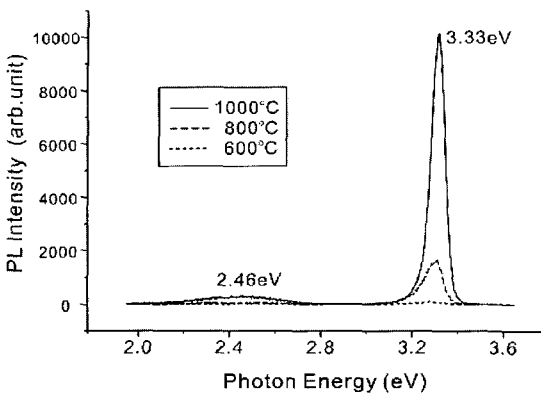


Figure 5. Room temperature PL spectra of ZnO samples annealed at 1000°C, 800°C and 600°C for 1 hr in oxygen atmosphere after deposition at a substrate temperature of 170°C.

반면 Fig. 6은 CVD 공정온도인 400°C에서 증착된 ZnO 박막을 산소분위기에서 1 시간 동안 600~1,000°C로 열처리한 후의 상온 PL 특성을 보여주며 열처리 온도가 증가함에 따라 UV 영역에서의 발광이 증가하였고, 또한 가시광 영역에서의 발광도 증가하였다. Fig. 5와 Fig. 6에서 ZnO 박막의 PL 특성은 ALE의 공정온도와 후열처리 온도의 두 가지 변수와 밀접한 관련이 있음을 알 수 있다. Fig. 5의 경우 산소분위기에서 후열처리 온도가 증가함에 따라 UV 영역에서의 발광이 크게 증가하고 가시광 영역에서의 발광은 거의 나타나지 않는데, 이는 ZnO 박막의 화학양론적 성장이 이루어졌다는 것을 말해준다. 또한 1,000°C의 후열처리 온도

에서 Zn 원자와 산소 원자의 조성비가 잘 맞아 떨어지게 되어 UV 영역에서의 발광이 크게 증가하였다. 그러나 Fig. 6의 경우 후열처리 온도가 증가함에 따라 UV 영역에서의 발광과 동시에 가시광 영역에서의 발광이 증가하는데, 이는 ZnO 박막내의 침입형 Zn 원자와 산소 공공과 같은 deep level과 관련된 결함이 가시광 영역에서의 발광원인으로 알려져 있다 [12-18]. 이러한 결과로 미루어 볼 때 400°C에서 사파이어 기판위에 증착한 ZnO 박막을 후열처리에 따라 ZnO 박막의 화학양론적인 성장이 제대로 이루어지지 않았다는 것을 알 수 있다.

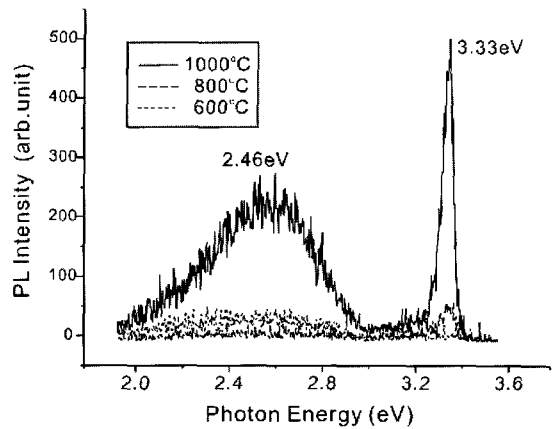


Figure 6. Room temperature PL spectra of ZnO samples annealed at 1000°C, 800°C and 600°C for 1 hr in oxygen atmosphere after deposition at a substrate temperature of 400°C.

Fig. 7은 PL 특성이 강하게 일어났던 조건, ALE 공정온도에서 증착된 ZnO 박막과 CVD 공정온도에서 증착된 ZnO 박막을 1,000°C로 산소분위기에서 1 시간 동안 후열처리한 후의 10K 저온 PL 결과를 나타낸다. 170°C에서 증착된 ZnO 박막의 경우 3.354eV에서 neutral acceptor bound exciton(A<sup>0</sup>X), 3.368eV에서 neutral donor bound exciton(D<sup>0</sup>X)가 강한 UV영역의 발광원인으로 작용하였으며, 반가폭은 각각 5.26meV, 3.36meV로 나타났다. 또한 3.324eV에서 two-electron satellite(TES)도 미약하게 UV 영역의 발광원인으로 작용하였다 [27,28]. 반면 400°C에서 증착된 ZnO 박막의 경우 3.295eV에서 one longitudinal-optical-phonon re-

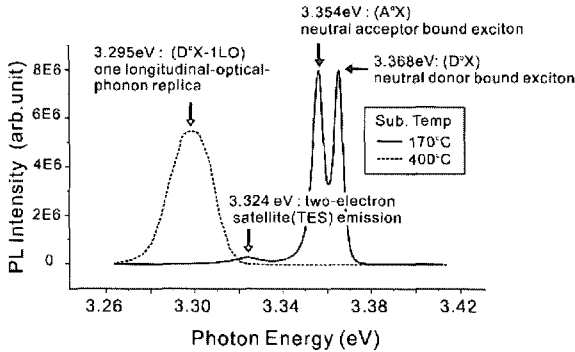


Figure 7. PL spectra at 10K for representative ZnO films deposited at substrate temperatures of 170°C and 400°C and then annealed at 1000°C for 1 hr in an oxygen atmosphere.

plica(D°X-1LO)가 강한 UV 발광원인으로 작용하였으며, 반가폭은 9.48meV로 나타났다 [27,28].

기존의 MOCVD법으로 성장시킨 ZnO 박막의 경우 free exciton peak가 관측되는 고품위의 ZnO 박막을 성장시켰다는 보고가 있으며 [25,26], ALE법으로 170°C에서 성장시킨 ZnO 박막의 경우 free exciton peak가 전혀 관측되지 않고 bound exciton peak만 관측되고 있다. 즉 MOCVD법으로 성장시킨 ZnO 박막에 비해 ALE법으로 성장시킨 ZnO 박막의 품질이 다소 떨어짐을 의미하는데, ALE 공정에서 고품위의 ZnO 박막의 성장을 방해하는 원인으로 크게 4 가지를 들 수 있다. 첫째, 소스 공급량의 부적합으로 소스가 지나치게 많이 공급될 경우 동종 원소간의 물리흡착(Zn-Zn 결합)이 이루어져 ZnO의 성장이 방해되며 소스공급이 너무 적은 경우에도 증착면 전체에 소스 가스의 포화가 이루어지지 않아 국부적으로 성장이 이루어지게 되므로 1cycle 당 mono layer 이하의 증착율을 나타내며 결정방향에 영향을 받게 된다. 둘째, purge gas 유량의 부적합으로 유량이 적을 경우 각 step마다의 잔류 소스 물질들이 완전히 제거되지 않아 반응 표면에 동종 소스가 물리흡착한 채로 남아 있게 되며, 기체 상태로 남아 있는 경우에도 다음 step에서의 소스와 pre-reaction을 일으키게 된다. 반대로 유량이 지나치게 많게 되면 반응표면에 물리적인 힘을 작용하게 되므로 표면의 균일도나 거칠기까지 영향을 미치게 된다. 셋째, 기판 표면 온도로써 온도가 낮으면 Zn과 O의 결합을 이루지 못하거나 소스가 표면에 응축되어 버리고 온도가 높으면

소스 물질이 기판에 닿게 전에 기상반응을 일으키거나 기판에 1 cycle 당 여러층이 쌓이는 CVD 반응과 같은 상태가 된다. 넷째는 ALE 공정 자체의 특성으로 다른 공정에 비해 소스의 공급량이 많기 때문에 생기는 파티클(particle)의 문제이다. 이 파티클은 증착면에 부착되어 문제를 일으키며 심한 경우 육안으로 관찰이 가능할 정도가 된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 우리는 ALE법으로 성장시킨 ZnO 박막의 후열처리 온도변화에 따른 발광특성을 알아보았다. ALE법으로 성장시킨 ZnO 박막은 제작 공정의 저온특성으로 as-grown 상태에서의 결정성이 우수하지 못하여 발광특성도 좋지 못하나 후열처리(600-1,000°C)를 통해 발광특성이 크게 개선되었으며, ALE 공정은 온도인 170°C에서 제작된 ZnO 박막은 후열처리 온도가 증가할수록 UV 영역에서의 발광(near band edge emission) 강도가 크게 증가하였다. 그 중 1,000°C에서 열처리를 한 시편이 PL 특성이 가장 크게 나타났으며 가시광선 영역의 발광은 거의 나타나지 않았는데 이는 ALE법으로 성장시킨 ZnO 박막이 완전히 화학양론적인 성장을 이루었음을 말해준다.

또한 CVD 공정온도인 400°C에서 증착된 ZnO 박막은 Zn-Zn 결합이 생성되어 열처리 후에도 강도가 거의 증가되지 않았으며 가시광선 영역의 발광 강도가 상대적으로 높았는데, 이는 과잉 Zn 원자와 산소공공과 같은 deep level과 관련된 결합에 의한 것으로 ZnO 박막이 화학양론적인 성장을 이루지 못했다는 것을 알 수 있다.

#### 후 기

본 연구는 에너지기술 학술진흥사업(2002-E-EL03-P-02-0-000-2003)에 의해 지원되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, *Thin Solid Films* **102**, 1 (1983).
- [2] N. J. Dayan, S. R. Sainkar, R. N. Karekar, and

- R. C. Aiyer *Thin Solid Films* **325**, 254 (1998).
- [3] P. Mitra, A. P. Chatterjee, and H. S. Maiti, *J. Mater. Sci.* **9**, 441 (1998).
- [4] C. S. Chen, C. T. Kuo, T. B. Wu, and I. N. Lin, *Jpn. J. Appl. Phys. Part-1* **36**, 1169 (1997).
- [5] C. R. Gorla, N. W. Emanetoglu, S. Liang, W. E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, and H. Shen, *J. Appl. Phys.* **85**, 2595 (1999).
- [6] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu. M. Kawasaki, A. Otono, H. Koinuma, and Y. Segawa *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3270 (1998).
- [7] D. C. Reynolds, D. C. Look, and B. Jogai, *Solid State Communication* **99**, 873 (1996).
- [8] R. F. Service, *Science* **276**, 895 (1997).
- [9] C. Boemare, T. Monteiro, M. J. Soares, and J. G. Guilherme, E. Alves *Physica B* **308-310**, 985 (2001).
- [10] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, and K. Matsuda, *J. Cryst. Growth* **201-202**, 627 (1999).
- [11] T. Suntola, *Mater. Sci. Reports* **4**, 261 (1989).
- [12] S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* **84**, 2287 (1998).
- [13] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, and B. E. Gande, *J. Appl. Phys.* **79**, 7983 (1996).
- [14] F. A. Kroger, *The chemistry of imperfect crystals*, North-Holland Publishing Company. **174**, 743
- [15] H. J. Egelhaaf and D. Oelkrug, *J. of Crystal Growth* **161**, 190. (1996).
- [16] B. Lin, Z. Fu, and Y. Jia, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 943 (2001).
- [17] W. Gopel, *J. of Vac. Sci. Technol.* **16**, 1229 (1979).
- [18] A. Pfahml, *J. Electrochem. Soc.* **109**, 502 (1962).
- [19] K. S. Kim, J. H. Lee, and H. W. Kim, *J. Korean Vacuum Society* **11**, 97 (2002).
- [20] Zhuxi Fu, Bixia Lin and Jie Zu, *Thin Solid Films* **402**, 302 (2002).
- [21] J. Wang, G. Du, Y. Zhang, B. Zhao, X. Yang, and D. Liu, *J. Cryst. Growth* **263**, 269 (2004).
- [22] J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi, and Y. Zheng, *J. Cryst. Growth* **243**, 151 (2002).
- [23] G. Du, J. Wang, X. Wang, X. Jiang, S. Yang, Y. Ma, W. Yan, D. Gao, X. Liu, H. Cao, J. Xu, and R. P. H. Chang. *Vacuum* **69**, 473 (2003).
- [24] Y. Zhang, G. Du\*, B. Liu, H. Zhu, T. Yang, W. Li, D. Liu, and S. Yang, *J. Cryst. Growth* **262**, 456 (2004).
- [25] B. P. Zhang, K. Wakatsuki, N. T. Binh, N. Usami, and Y. Segawa, *Thin Solid Film* **449**, 12 (2004).
- [26] X. Wang, S. Yang, X. Yang, D. Liu, Y. Zhang, J. Wang, J. Yin, D. Liu, H. C. Ong, and G. Du, *J. Cryst. Growth* **243**, 13 (2002).
- [27] S. A. Studenikin, M.I Cocivera, W. Kellner, and H. Pascher, *J. of Luminescence* **91**, 223 (2000).
- [28] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, and G. Cantwell, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1830 (2002).