

## Growth behavior and optical property of ZnO epitaxial films

Seung Min Kang<sup>†</sup>

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Hanseo University, Seosan 356-706, Korea

(Received October 20, 2004)

(Accepted November 30, 2004)

**Abstract** Growth of ZnO epitaxial films have been carried out on (0001) sapphire substrates by RF magnetron sputtering. The single crystalline ZnO films of the thickness about 400~500 nm were grown successfully. At the various substrate temperatures of 200~600°C, the growth behavior and optical properties of the epitaxial films have been characterized. As-grown ZnO films were annealed at the temperatures of 400, 600 and 800°C respectively in order to characterize the optical properties. The carrier concentration of ZnO films annealed at the temperature of 600°C was measured  $2.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  by Hall measurements.

**Key words** Single crystalline ZnO, Epitaxial films, RF magnetron sputtering

## ZnO 에피 박막의 성장 거동과 광 특성

강승민<sup>†</sup>

한서대학교 신소재공학과, 서산, 356-706

(2004년 10월 20일 접수)

(2004년 11월 30일 심사완료)

**요 약** 단결정상의 ZnO 에피 박막 성장을 사파이어 기판의 (0001)면 상에 RF magnetron sputtering 법으로 수행하였다. 200~600°C까지의 기판의 온도를 변화하여 가면서 ZnO 에피 박막의 성장 거동을 조사하였으며, 성장된 ZnO 박막에 대하여 산소분위기에서 400, 600, 800°C에서 각각 어닐링을 하여 이에 대한 광 특성을 평가하였다. Hall measurement에 의해 측정된 carrier concentration은 600°C에서 어닐링하여  $2.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 이었다.

### 1. 서 론

최근 GaN계 청색 발광 소자 산업이 급성장되어, 향후 높은 휘도와 효율을 갖는 GaN계 발광 소자를 이용한 백색 조명 시장의 대체에 대한 관심이 높아지고 있다. 특히, GaN계 소자의 백색 발광 방식의 한계를 극복하기 위하여 새로운 발광 소재의 개발[1-3]이 요구됨에 따라 자외선 영역의 발광특성을 보이는 차세대 광소자용 재료인 ZnO, AlN 등이 잠재성을 나타내고 있다[5].

Zinc Oxide(ZnO)는 wide band gap( $E_g \approx 3.4 \text{ eV}$ )을 갖는 II-VI족의 화합물 반도체로서, exciton 결합 에너지가 상온에서 60 meV(GaN: 28 meV)로서, 상온 및 고온에서 동작할 수 있는 자외선 레이저 발광소자의 효율을 극대화할 수 있으며, 이러한 특성을 이용하여 자외선 발광

소자 및 기존의 형광체와의 조합을 통하여 고효율의 백색 발광 조명에 이용될 수 있는 장점이 있다[4, 5].

본 연구에서는 경제성이 높은 RF magnetron sputtering 법을 이용하여, 양질의 단결정 ZnO 에피 박막을 성장하고, ZnO의 박막의 성장 거동에 대하여 고찰하였다.

### 2. 실험과정

ZnO 소결체로 제조된 target를 이용하는 직경 3"의 RF magnetron gun이 장착된 스퍼터링 장치를 이용하여, RF magnetron sputtering 법으로 성장을 행하였다. 성장 압력  $2 \sim 5 \times 10^{-3} \text{ torr}$ , target과 기판간의 거리는 70 mm였으며, RF 출력은 100 W로 하였다. 박막의 성장시 사파이어 기판의 온도는 200~600°C까지 변화하여 주어 이에 대하여 성장 거동을 알아보았다.

한편, 산소의 vacancy가 형성되는 것을 억제하기 위하여 Ar/O<sub>2</sub> gas의 비를 2 : 1~4 : 1로 조절하여 화학양론적

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-41-660-1446

Fax: +82-41-688-4143

E-mail: smkang@hanseo.ac.kr

평형상태를 이루어줄 수 있도록 하였으며, ZnO를 증착하기 위한 target으로는 직경 3", 6N의 순도를 갖는 copper back-bonded sintered ZnO target을 사용하였다.

성장된 ZnO 박막을 800°C에서 1분간 산소분위기에서 Annealing하여 이를 PL(Photoluminescence)분석을 통하여 광특성을 분석하였으며, XRD(X-ray diffraction) 분석과 X-ray rocking curve(FWHM; Full width of half maximum), SEM(Scanning electron microscopy)를 이용하여 성장 거동을 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

ZnO 에피박막의 결정성과 성장 거동 및 광 특성 등을 분석하기 위하여 SEM 분석을 행하였다. Fig. 1에 성장된 ZnO 에피 박막을 관찰한 SEM 사진을 보였다. (a)와 (b) 그리고 (c)와 (d)는 각각 동일한 박막에서 관찰된 것으로서, (a)와 (b)는 성장된 표면을 관찰한 것이며, (c)와 (d)의 경우는 단면의 상태를 관찰한 결과이다. 성장 조건으로는 Fig. 1(a), (b) 그리고 (c), (d)의 기판의 온도로는 (a), (b)의 경우는 600°C, (c), (d)의 경우는 300°C, 성장 압력은 각각 (a), (b)의 경우는  $5 \times 10^{-2}$  torr (c), (d)의

경우는  $1 \times 10^{-2}$  torr이고, RF 출력과 Ar/O<sub>2</sub>의 비, 그리고 target과 기판간의 거리는 각각 50 W, 1:1(total 10 sccm), 그리고 70 mm였다.

ZnO는 박막으로 성장될 때, 성장 습성(growth habit)이 주상 성장(columnar growth)이 우세하게 나타나게 되는데, 이러한 주상 성장은 다결정상의 형성을 유도하기 때문에, 이러한 주상 성장을 억제함으로써, 단결정상으로의 성장이 가능할 것이라는 점에 착안하여 이를 고찰하여 보았다.

Fig. 1(c)의 사진에서 우측 상부에 약 120°의 각도를 유지하면서, 규칙적인 계단형이 형성된 것은, 육방정계의 ZnO 결정 구조가 반영되면서, 성장하는 거동이 관찰된다. 즉, RF 출력을 제한하여, 성장속도를 느리게 유지하고, 기판의 온도 또한, 고온으로 유지하여 단결정상으로의 성장을 유도하였으며, 이러한 성장 거동을 Fig. 1(c)에 형성된 평탄한 테라스(terrace)를 통해 알 수 있었다. 즉, 주상 성장이 감쇄되면서, 기판에 평행한 (0001)면이 발달하고 있음을 관찰할 수 있다.

성장된 박막에 대하여 DCXRD(Double crystal X-ray diffraction) 분석을 행하여 rocking curve를 얻어 이를 Fig. 2에 나타내었다. rocking curve의 FWHM 값은 약 230 arcsec였다.

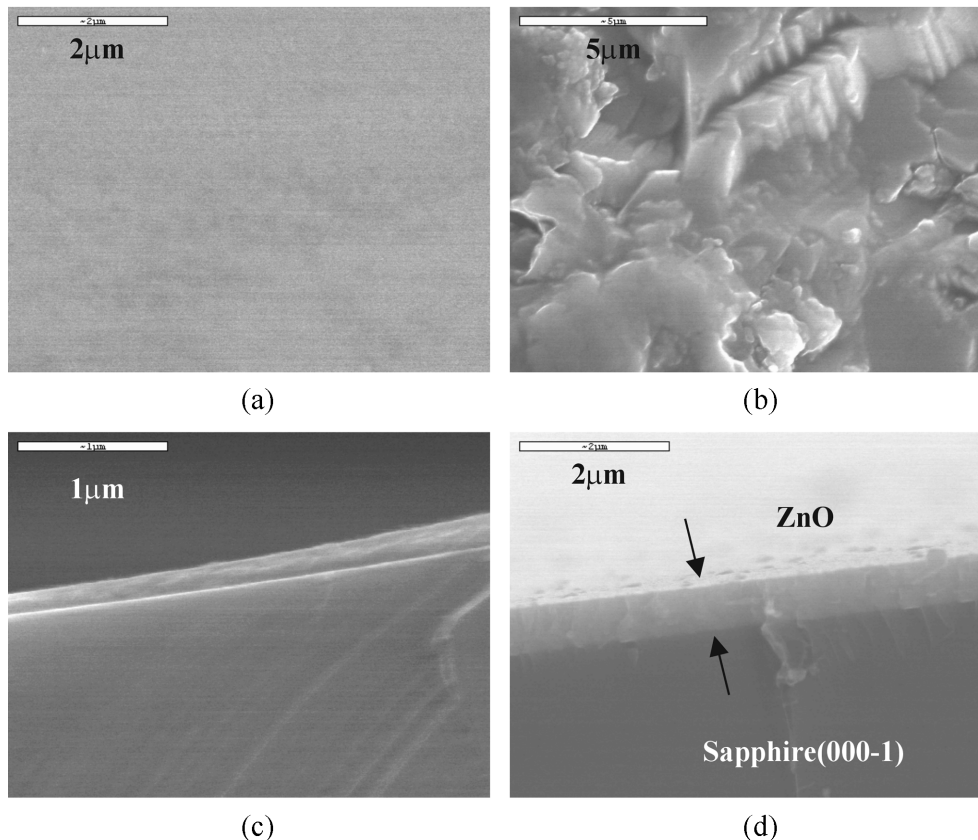


Fig. 1. SEM micrographs of as-grown ZnO epitaxial films. (a) and (c) as-dep. surface and (b) and (d) cross section image of ZnO film.

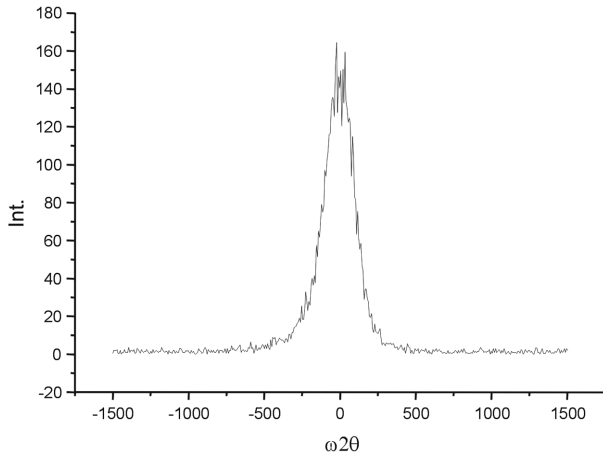


Fig. 2. X-ray rocking curve of grown ZnO film.

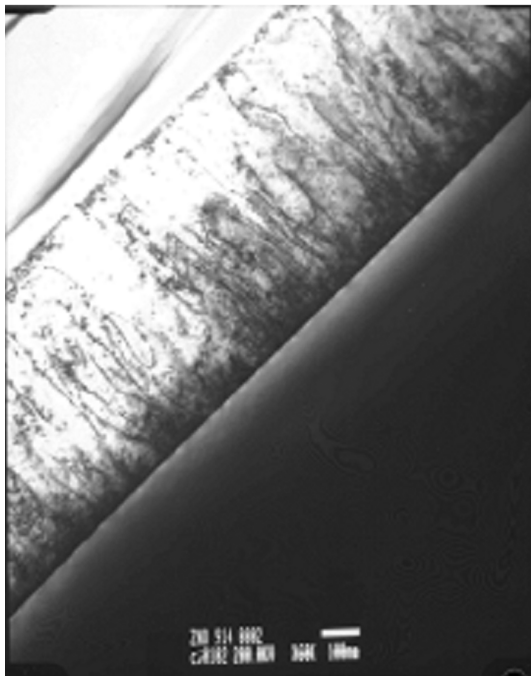


Fig. 3. HRTEM (High resolution transmission electron microscopy) bright field image on the cross section plane of grown ZnO film.

Fig. 3에 HRTEM(High resolution transmission electron microscopy)으로 관찰한 bright field image를 나타내었다. Fig. 3에서 성장된 박막의 두께는 약 500 nm이고, 매우 평활한 표면으로 성장되었음을 알 수 있다. 이는 단결정으로 성장되는 계면의 상태가 안정적으로 평형상태에서 박막이 성장되었음을 알 수 있다.

ZnO의 발광특성을 평가하기 위하여 Photo Luminescence 분석을 행하였다. 성장된 ZnO 박막 자체에서는 PL 특성을 특정할 수 없을 정도로 noise peak가 많았는데, 이는 산소의 결핍에 의한 간섭현상 및 박막의 내부에 형성된 과도한 strain에 기인된다고 사료된다. 이를 알아

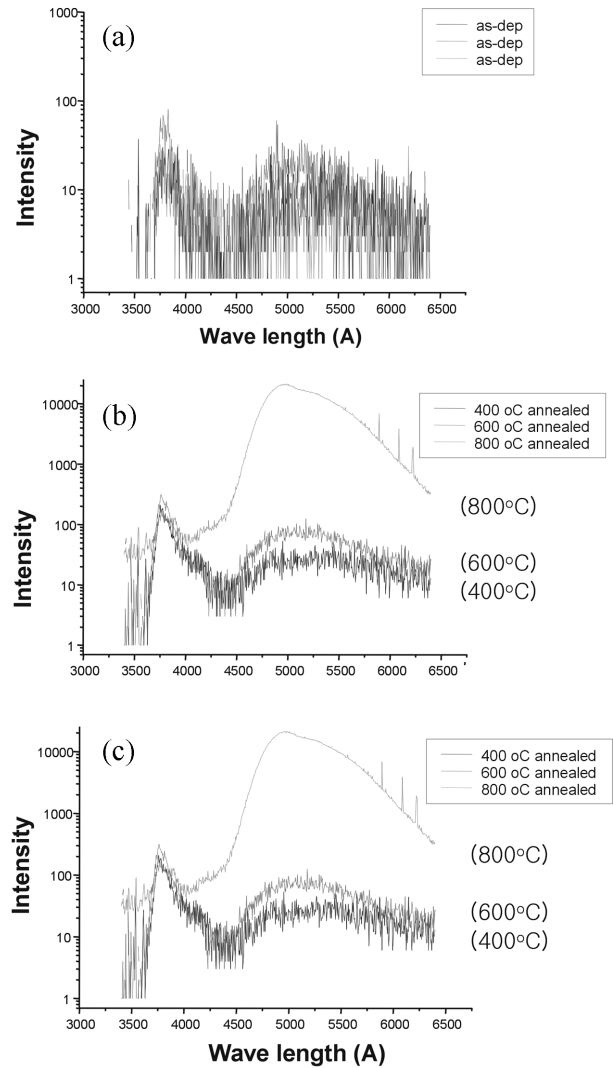


Fig. 4. PL(Photoluminescence) spectrum of ZnO films. (a) as-deposited ZnO film and (b), (c) After Annealing

보기 위하여, 성장된 박막을 산소분위기에서 annealing하여 PL 특성을 측정하였다. 측정 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Annealing을 행한 결과 600°C에서 2시간 행한 경우 자외선 영역에서의 PL peak가 미소하게 나타났다. peak pattern에서 나타난 가시영역에서의 broad한 pattern은 oxygen vacancy가 채워짐으로 인한 자유전자의 이동이 감소되기 때문에 이로 인한 발광 특성의 저하로 사료되며, 반대로 자외선 영역의 발광특성은 strain이 감소되면서 ZnO의 band gap을 통한 전자의 이동성이 다소 높아짐으로 인한 것으로 사료된다[6].

PL 특성을 분석한 동일한 박막에 대하여 Hall measurements 특성을 평가하였다. 400°C에서 Annealing을 행한 경우는 carrier density는  $2.04 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , 600°C의 경우는  $2.59 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , 800°C에서는  $3.31 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 으로,

600°C에서 Annealing을 행한 조건에서 양질의 ZnO 박막을 얻는 결과를 얻었다.

#### 4. 결 론

ZnO 에피 박막의 성장에 있어서, 성장조건의 설정에 의하여 주상 성장의 거동을 평탄한 step 성장으로 변화 시킴으로서 단결정상의 형성을 용이하게 하여 ZnO의 단결정상 박막을 제조할 수 있었다.

성장된 박막의 광 특성과 전자 특성을 분석하여 양호한 박막이 얻어졌음을 확인하였으며, RF sputtering법을 적용함으로써, 비교적 저온에서 경제적으로 ZnO의 단결정 박막을 제조할 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] W. Water and S.Y. Chu, "Physical and structural properties of ZnO sputtered films", Mater. Letts (2002) 67.
- [ 2 ] T. Minami, H. Sonohara, S. Takata and I. Fukuda, "Low temperature formation of textures ZnO transparent electrodes by magnetron sputtering", J. Vac. Sci. Technol. A13 (1995) 1053.
- [ 3 ] K. Tamura, A. Ohtomo and M. Kawasaki, "ZnO ultraviolet lasers", Material Integration 12 (1999) 9.
- [ 4 ] K. Ozaki and M. Gomi, "Strong ultraviolet photoluminescence in polycrystalline ZnO sputtered films", Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) 5614.
- [ 5 ] K.K. Kim, J.H. Song, H.J. Jung and W.K. Choi, "Photoluminescence and hetroepitaxy of ZnO on sapphire substrate (0001) grown by rf magnetron sputtering", J. Vac. Sci. Technol. A18 (2000) 2864.
- [ 6 ] O. Agycman, C.N. Xu, W. Shi, X.G. Zheng and M. Suzuki, "Strong ultraviolet and green emissions at room temperature from annealed ZnO thin films", Jpn. J. Appl. Phys. 41 (2002) 666.