

## ZnO film growth on sapphire substrate by RF magnetron sputtering

Seung Min Kang<sup>†</sup>

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

(Received September 13, 2004)

(Accepted September 24, 2004)

**Abstract** ZnO epitaxial films have been grown on a (0001)sapphire substrate by RF magnetron sputtering. The single crystalline ZnO films were grown at the condition of growth rate of about 0.1~0.2  $\mu\text{m/hr}$  and the substrate temperature of 600°C. The film thickness was about 400~500 nm. The thin film quality and micro-structure have been evaluated by XRD and TEM observation.

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

## RF 스퍼터링 법에 의한 사파이어 기판상의 ZnO 박막의 성장

강승민<sup>†</sup>

한서대학교 신소재공학과, 서산, 356-706

(2004년 9월 13일 접수)

(2004년 9월 24일 심사완료)

**요약** ZnO 에피박막을 사파이어 기판의 (0001)면 상에 RF magnetron sputtering 법으로 성장하였다. 박막의 성장속도는 약 0.1~0.2  $\mu\text{m/hr}$  였으며, 기판온도가 600°C일 때, 약 400~500 nm 두께의 단결정상의 박막을 성장할 수 있었다. 성장된 단결정상 박막에 대하여 XRD분석과 TEM을 이용하여 박막의 품질과 미세구조를 평가하였다.

### 1. 서론

최근 정보산업 분야의 급신장에 이를 수용할 수 있는 핵심 부품의 수요가 증대되고 있는 가운데, 보다 높은 휘도와 효율을 갖는 발광소자에 대한 개발이 요구됨에 따라 청색광 및 자외선 발광 소자로서 잠재력이 있는 ZnO에 대한 관심이 높아지고 있다[1-4].

Zinc Oxide(ZnO)는 wide band gap( $E_g \approx 3.4 \text{ eV}$ )을 갖는 II-VI족의 화합물 반도체로서, c축 방향으로 높은 압전 특성이 있어 표면 음향 소자(surface acoustic waveguide), 투명 전극, 광소자의 핵심 소재로서 주목받아 왔으며, 최근에는 Mg 등의 첨가에 의해 밴드갭을 4 eV까지 변화시킬 수 있기 때문에 자외선 영역의 레이저(laser)를 발진할 수 있는 차세대 광소자용 재료로 주목받고 있다[5, 6]. 또한, GaN를 근간으로 청, 백색의 발광소자의 상용화가 급속히 이루어지고 있으나, ZnO는 exciton 결합 에너지가 상온에서 60 meV(GaN : 28 meV)로서, 상

온 및 고온에서 동작할 수 있는 레이저 발광소자의 효율을 극대화할 수 있다는 장점이 있어 ZnO 박막을 주목하고 있다[7].

일반적으로 ZnO 에피박막의 성장은 성장 속도가 빠른 PLD(pulsed laser deposition), MOCVD(metal organic chemical vapor deposition)등을 이용하고 있고, 다결정 유전체 박막의 경우에 다결정상 성장에 유리한 sputtering 공정을 적용하여 왔으나, 단결정상을 성장하는 연구는 전무한 실정이다.

본 연구에서는 현재 ZnO의 bulk 단결정을 얻기가 용이하지 않아, 에피박막의 필요성이 높아지고 있음에 주목하여, 사파이어 기판상에 성장 속도는 느리나, 경제성이 높은 RF magnetron sputtering법으로 양질의 단결정 ZnO 에피 박막을 성장하고, ZnO의 박막 성장 거동에 대하여 고찰하였다.

### 2. 실험 과정

직경 3"의 magnetron target이 장착된 RF magnetron sputtering 장치를 이용하였다. base vacuum pressure는

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-41-660-1446

Fax: +82-41-688-4143

E-mail: smkang@hanseo.ac.kr

$5 \times 10^{-6}$  torr이며, 성장 조건의 설정을 위하여, 성장 압력  $2 \sim 5 \times 10^{-3}$  torr, target과 기판간의 거리는 70 mm로 고정하였으며, RF 출력은 100 W로 하였다. 박막의 성장시 사파이어 기판의 온도는  $200 \sim 600^\circ\text{C}$ 까지 변화하여 주었다.

한편, ZnO는 plasma 내에서 분해된 Zn 이온과 O 이온이 기판상에 재결합하여 ZnO를 형성할 때 O의 vacancy가 형성되기 때문에, 이를 제어하기 위하여 Ar/O<sub>2</sub> gas의 비를 2 : 1~4 : 1로 조절하여 화학양론적 평형상태를 이루어 줄 수 있도록 하였다.

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

성장된 ZnO 박막은 XRD(X-ray diffraction) 분석과 TEM(transmission electron microscopy)을 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

약 400~500 nm의 두께를 가진 ZnO 박막을 성장시킨 후, 기판의 온도에 따른 결정 성장 양상을 평가하기 위

하여, XRD 분석을 행하였으며, 이를 Fig. 1에 나타내었다.

기판의 온도가 상승함에 따라 ZnO의 성장이 우세하게 이루어지고 있음을 알 수 있었는데, 이는 bulk 단결정 성장이론에서 보이는 step의 형성에 의한 자리 이동의 구동력이 기판에 가해지는 열에너지임이 입증되는 결과임을 알 수 있다[8]. 즉, 결정이 성장하기 위해서는 원자들이 서로 규칙적인 결정학적 구조로 배열하면서 성장 초기에 생성되어진 핵의 주위로부터 형성되는 step을 따라 성장해 나가는데, 지속적으로 결정이 성장되기 위해서는 주어진 온도에서 원자들을 재배열시킬 수 있는 에너지가 필요한데, 본 연구에서와 같이 ZnO의 경우에는 비교적 저온인  $600^\circ\text{C}$  정도에서 결정성이 양호한 성장 거동을 보였다.

결정이 성장하기 위한 핵생성 조건에서 보면, 과포화 상태에서의 핵생성에서는 저온에서의 생성 속도가 높다 [8]. 그러나, 본 연구에서는 반대로  $200^\circ\text{C}$  부근에서는 Zn과 O의 결합에 필요한 에너지를 충분히 공급받지 못하기 때문에  $300^\circ\text{C}$  이상의 성장온도 조건에서 성장이 이루어짐을 알 수 있었다.

Fig. 1(c)의 성장온도  $400^\circ\text{C}$ 인 경우와 Fig. 1(d)의 성

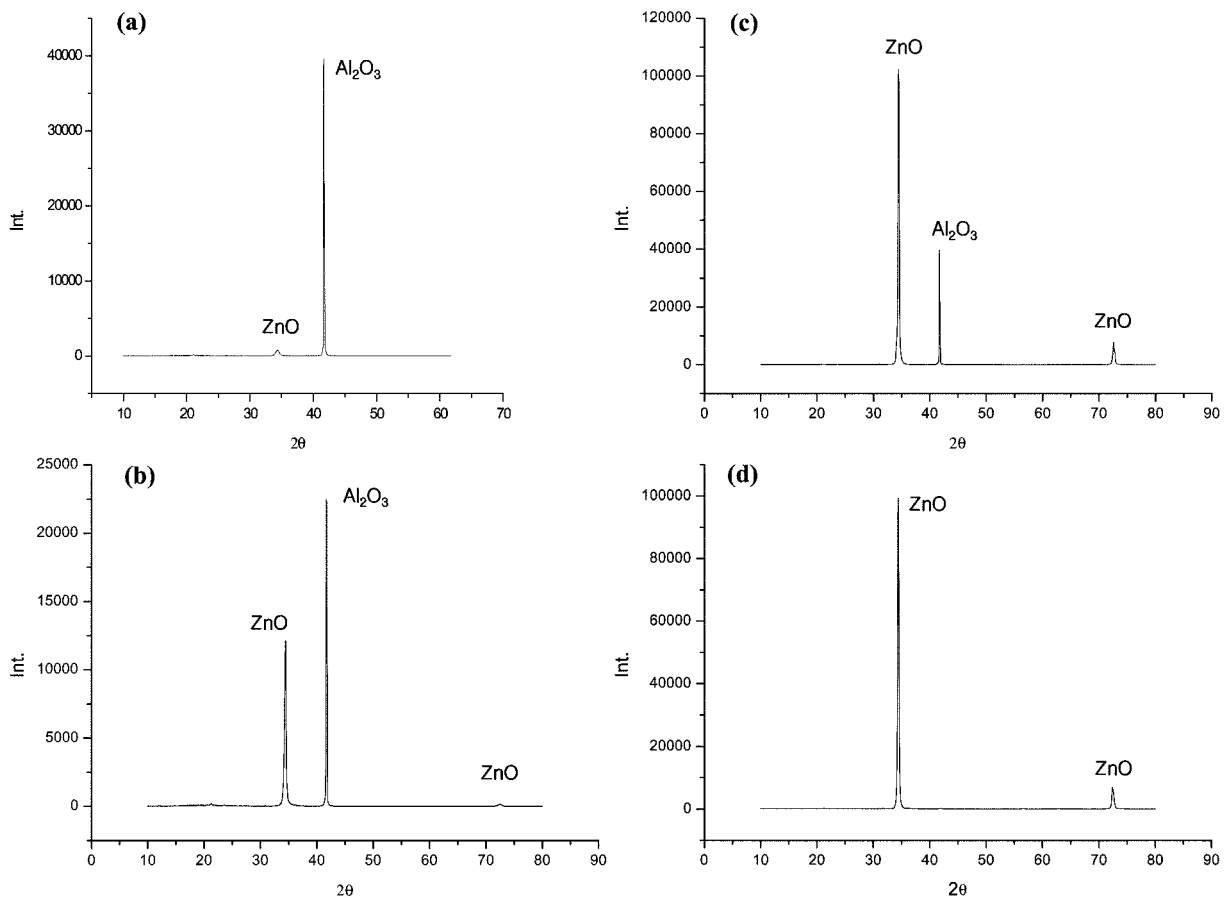
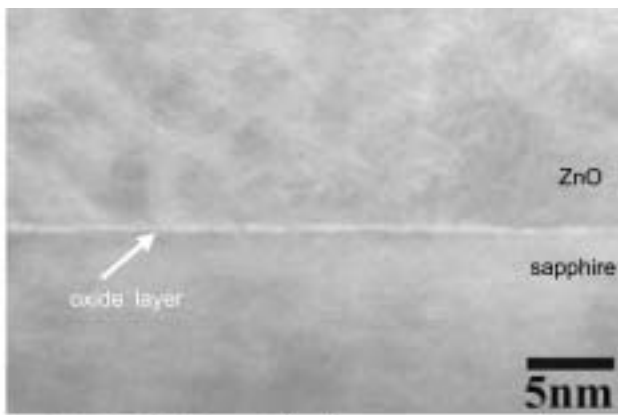
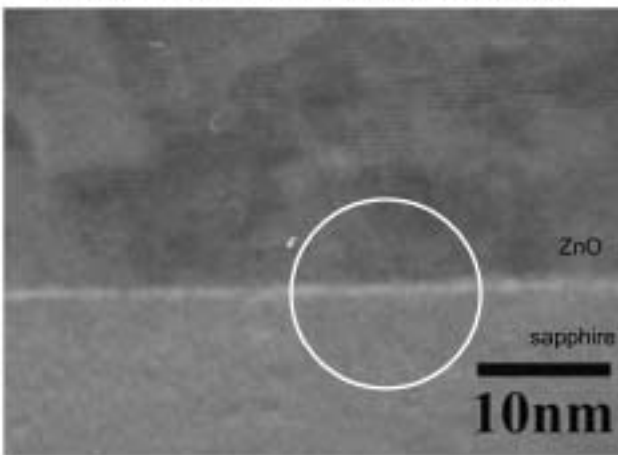


Fig. 1. XRD patterns of as-grown ZnO thin film. The substrate temperature was (a)  $200^\circ\text{C}$ , (b)  $300^\circ\text{C}$ , (c)  $400^\circ\text{C}$  and (d)  $600^\circ\text{C}$ .



(a) typical poly crystalline phase grown on sapphire

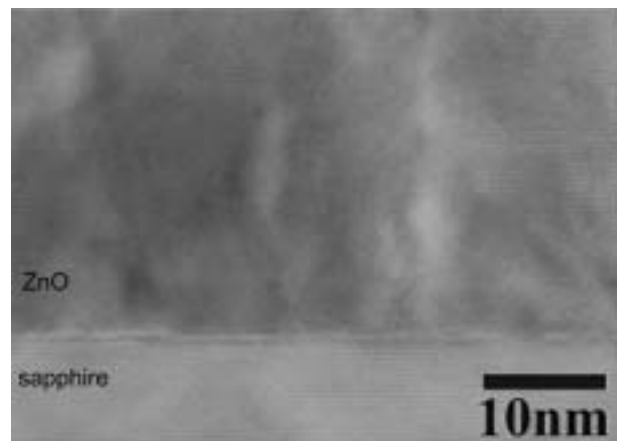


(b) poly crystalline phase was grown locally inside of the circle

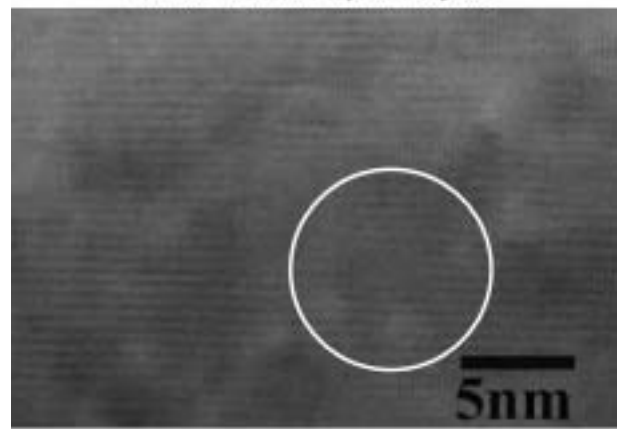
Fig. 2. TEM micrographs of poly crystalline ZnO thin films.

장온도  $600^{\circ}\text{C}$ 인 경우에는 핵생성속도는 다소 느린 반응을 보이게 되겠지만, 일단 핵이 생성되면, 결정립 성장속도가 지배하여 안정된 성장 거동을 보이기 때문에 비교적 양호한 박막을 얻을 수 있다고 사료된다. Fig. 1(c)의 경우는 단결정상으로 성장이 이루어졌으나, 성장 계면에서 국부적으로 또는 전체적으로 평형상태에 도달하지 못한 상태로 불균일하게 결정이 성장되었기 때문에 국부적 결함들이 관찰되고 있다고 사료된다. Fig. 1(d)에서와 같이 기판의 온도가  $600^{\circ}\text{C}$ 에서 성장되는 박막의 결정성이 양호함을 알 수 있었다.

성장된 ZnO의 박막에 대하여 TEM을 이용하여 결정성을 평가하였다. Fig. 2는 다결정상으로 성장된 모습을 TEM으로 관찰한 사진으로 Fig. 2(a)는 기판온도가  $400^{\circ}\text{C}$ 인 경우로, 사파이어 기판의 표면에 생성된 oxide 층에 의해 결정의 성장이 이루어지지 않은 상태가 관찰되었으며, Fig. 2(b)는 기판온도가  $500^{\circ}\text{C}$ 일 때로 전체적으로 단결정상으로 성장되었으나, 국부적으로 다결정상이 생성되어, ZnO 박막은 성장기판의 온도에 따라 현저히 달라지는 결정성장 거동을 보임을 알았으며, 다결정상의 성장이 매우 용이하게 형성됨을 알 수 있었는데, 이는



(a) non-uniform crystalline phase



(b) micro stacking fault

Fig. 3. TEM image of non-uniformity in the ZnO films.

성장되는 박막이 O원자의 부족으로 인하여 비화학양론적으로 성장이 이루어지기 때문으로 사료된다.

Fig. 3에서는 원자들의 배열상태가 비교적 장주기적으로 발달된 모습을 나타내고 있으나, 결정성장시 미소하게 열적 불균형에 따른 재배열의 이탈현상의 발생으로 인하여 배열상에 이상이 존재하게 됨을 나타내고 있으며, 결정 성장시 기판상의 온도의 미동적 변화 또는 plasma의 불균일성이 반영되어 부분적으로 uniform하지 않게 성장되었거나, 결함이 관찰된 경우를 보였다. Fig. 3(a)는 strain에 의한 원자들의 불균일 배열에 의해 성장된 박막에서 얻어진 image이며, Fig. 3(b)에서는 원자들이 육방정계에 따라 3차원적으로 중첩 배열되어 나타나는 stacking fault가 관찰되었다. 이는 기판온도가  $400^{\circ}\text{C}$ , RF power 150 W의 조건하에서 얻어진 박막이었는데, 최적 조건의 power보다 높은 RF power하에서는 ZnO 분자들의 양이 많아짐으로 인하여 결정 성장 속도가 빨라지게 되는데, 이러한 빠른 성장속도에 맞는 평형 상태를 이루기 위해서는 보다 빨리 원자들이 재배치되어야 한다. 이때, 격자간의 간격에 변화가 생기게 되며, 이러한 변화는 격자진동 에너지를 증가시키고, 결과적으로 내부에너지

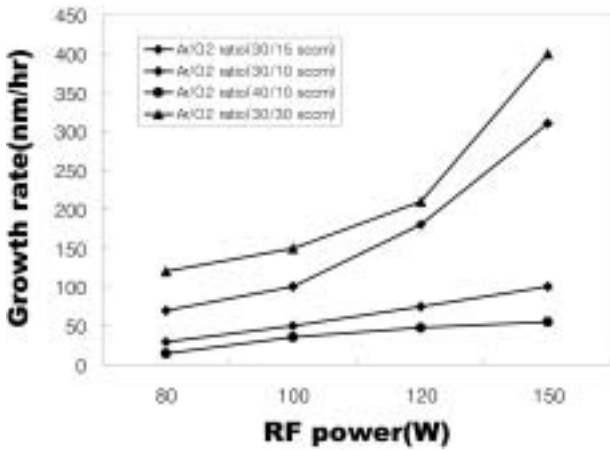


Fig. 4. Growth rate as a function of RF power in various gas flow rate conditions.

가 높아지게 되는데, 원래의 ZnO matrix 배열과 tilt되어 또 하나의 배열이 서로 중첩되는 현상이 나타나기 때문에 stacking fault와 같은 결함이 생성된 것으로 사료된다.

Fig. 4에 RF power에 대한 growth rate의 변화 추이를 나타내었다. RF power가 증가할수록 성장속도가 빨라짐을 알 수 있으나, 120 W 이상에서는 다결정상이 형성되거나, columnar growth 양상이 나타났다. 한편, Ar/O<sub>2</sub> gas ratio에 따른 결정 성장 양상에서는 Ar/O<sub>2</sub> gas ratio가 커질수록 성장속도가 적어지는 양상을 보였다. Ar/O<sub>2</sub> gas ratio가 2 : 1일때 양질의 결정을 얻을 수 있었으며, 이보다 더 산소의 양이 적어지면, 즉 Ar/O<sub>2</sub> gas ratio가 커지면, 성장 속도는 느려지게 되지만, 산소의 vacancy가 형성되어짐으로서 화학양론적 성장이 이루어지지 않게 되어, 다결정상으로 성장되는 양상을 보였으며, Ar/O<sub>2</sub> gas ratio가 1 : 1이 되는 경우는 산소의 충분한 양이 공급되어 비화학양론적 성장을 보강해 줄 수 있다고 고려하였으나, 이렇게 되면, parallel step formation에 의한 step growth가 발달하는 단결정상의 결정성장 양상이 아닌 주상 결정성장, 즉, <0001>방향으로의 preferred orientation 성장이 우세하게 되어 다결정 박막이 형성되어지는 현상이 나타나게 되고, 이는 Fig. 7의 (b)에서의 diffraction pattern과 단면 사진으로부터 확인할 수 있다.

Fig. 5에 사파이어 기판의 온도에 따른 박막의 성장되는 두께를 나타내었다. 기판의 온도가 400°C까지는 100 W의 RF power에서도 비교적 얇은 박막이 얻어졌다. 이는 XRD pattern 상에서 Fig. 1의 (a)~(c)에서와 같이 사파이어 기판의 peak가 서로 같이 나타나게 되고, polycrystalline였으며, 600°C에 이르러서야 Fig. 1의 (d)와 같은 peak pattern으로부터 알 수 있었으며, 기판온도가 낮게 되면, Zn와 O와 결합된 분자들이 충분히 unit cell구조

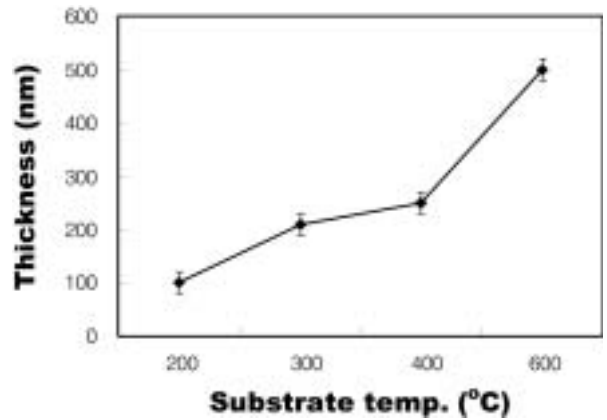


Fig. 5. ZnO film thickness as a function of substrate temperature at the condition of RF power of 100 W and the Ar/O<sub>2</sub> gas ratio of 2 : 1.

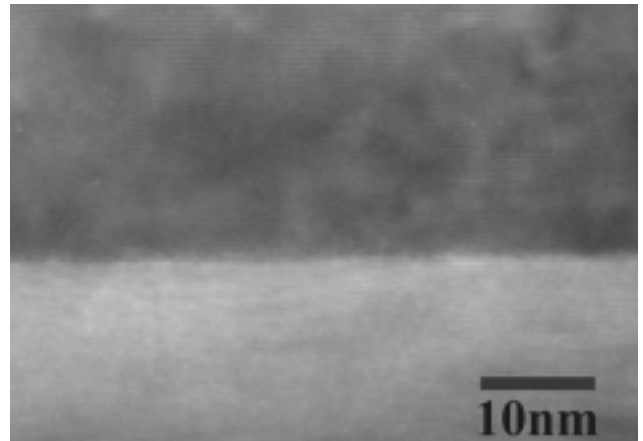


Fig. 6. TEM micrograph of ZnO single crystalline phase.

를 이루지 못하고 증착만 일어나게 되기 때문으로 사료된다.

Fig. 6에서는 기판온도 600°C에서 RF power 100 W 인 조건하에서 성장된 경우의 TEM micrograph를 나타내었다. 전형적인 장주기적 배열상태와 함께 stacking fault도 관찰되지 않았으며, 단결정상으로 성장되었음을 알 수 있다. 이를 평가하기 위해 Fig. 7에서와 같이 단면을 관찰하고, diffraction pattern을 조사하여 보았다.

Fig. 7에 단면을 관찰한 결과와 TEM diffraction pattern을 나타내었다. Fig 7(a)에서는 박막의 성장 형태가 안정적으로 성장하였음을 나타내고 있으며, 성장된 박막의 두께가 약 400~500 nm 정도로 관찰되고 있으며, 이를 통하여, 박막의 성장속도는 약 100 nm/hr 정도임을 알았다. dislocation loop도 관찰되어지고 있어 보다 고온에서의 성장에 의해 전위밀도를 감소시킬 수 있을 것으로 사료된다. 이는 textured growth ZnO[1] 등과 같이 columnar growth 형태로 성장된 다결정상에서는 관찰되지 않는 현상으로서, 전형적인 단결정상 박막이 형성되

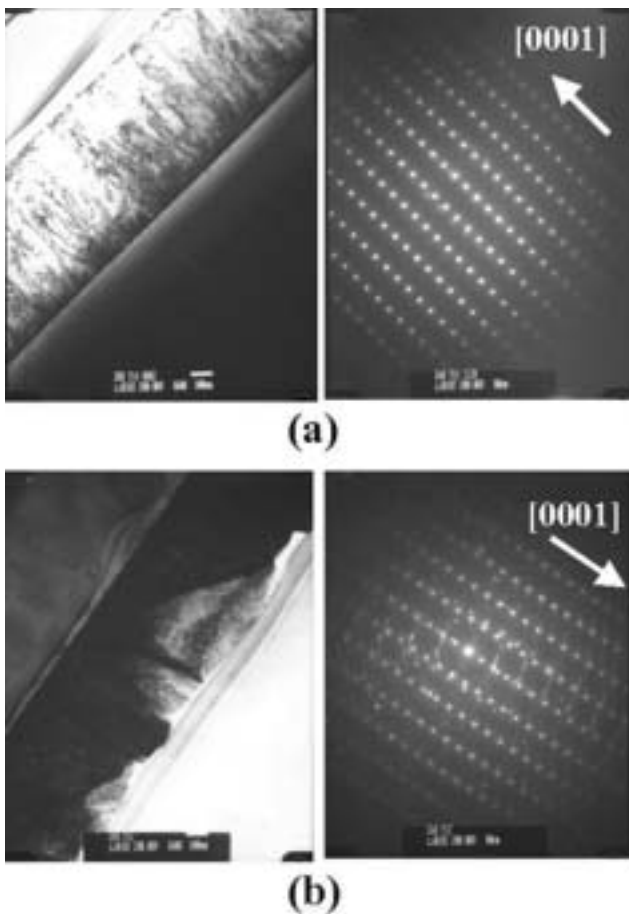


Fig. 7. TEM micrographs of the ZnO film and their corresponding SAED patterns (a) Single crystalline phase and (b) non-uniformly grown film.

있음을 확인할 수 있었으며, Fig 1의 (d)의 시편에서 얻어진 결과였다. diffraction pattern에서 관찰되는 크기가 다른 두 종류의 spot들 중에서 작은 spot은 사파이어 기판에서부터 형성되어진 것으로 (0001) 면으로부터 얻어진 것이며, 커다란 spot들의 배열은 ZnO 단결정 박막으로부터 얻어진 pattern이다. sapphire ZnO의 lattice mismatch로 인해 나타난 것으로 사료된다.

한편, Fig. 7(b)에서 보이는 split spots들은 박막 내부의 결함들에 의해 형성되어진 것으로서, 기판의 온도가

400°C일 경우에 얻어진 것이며, 또한 끊어진 ring 형태의 pattern이 형성된 것으로 보아 불균일하거나 국부적인 다결정상이 형성되어진 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

RF magnetron sputtering법을 이용하여, ZnO 단결정 박막을 성장하였으며, 기판의 온도에 따라 성장된 결과가 다르게 나타남을 알 수 있었다. 기판의 온도가 높을수록 박막의 결정성이 양호하게 나타났으며, RF power 100 W, Ar/O<sub>2</sub> gas의 비 2 : 1, 기판온도 600°C일 경우에 결정성이 우수한 단결정상이 성장되었다.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] K. Tamura, A. Ohtomo and M. Kawasaki, "ZnO ultraviolet lasers", *Electronic Ceramics* 12 (1999) 9.
- [ 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 ] 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.
- [ 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 heteroepitaxy of ZnO on sapphire substrate (0001) grown by rf magnetron sputtering", *J. Vac. Sci. Technol.* A18 (2000) 2864.
- [ 6 ] G. Xiong, J. Wilkinson, B. Mischuck, S. Tuzemen, K.B. Ucer and R.T. Williams, "Control of p- and n-type conductivity in sputter deposition of undoped ZnO", *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1195.
- [ 7 ] W. Water and S.Y. Chu, "Physical and structural properties of ZnO sputtered films", *Mat. Lett.* (2002) 67.
- [ 8 ] C.H.L. Goodman, in "Crystal growth-Theory and techniques" (Plenum Press, New York and London, 1980) p. 112.