

2013년 2월
석사학위 논문

RF Sputtering을 이용한 ZnO 박막의 합성 및 특성 분석

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과

안 병 곤

RF Sputtering을 이용한 ZnO 박막의 합성 및 특성 분석

Synthesis and characterization of
ZnO:Ag/sapphire(0001) and ZnO/SrTiO₃(001)
thin films grown by radio-frequency
magnetron sputtering

2013년 2월 25일

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과(소재전공)

안 병 곤

RF Sputtering을 이용한 ZnO 박막의 합성 및 특성 분석

지도교수 강 현철

이 논문을 공학석사 학위신청 논문으로 제출함

2012년 10월

조선대학교 대학원

첨단부품소재공학과(소재전공)

안 병 곤

안병곤의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교 수 이 현 규 (인)

위 원 조선대학교 부교수 이 은 구 (인)

위 원 조선대학교 조교수 강 현 철 (인)

2012년 11월

조선대학교 대학원

목 차

List of Table	VII
List of Figures	VIII
ABSTRACT	IX
제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 배경	4
제 2 절 ZnO	4
1. ZnO의 구조 및 특성	4
제 2. 절 SrTiO ₃	8
1. perovskite	8
2 SrTiO ₃ 의 구조 및 특성	11
제 3 절 Sputter system	12
1. Sputter deposition system 개요	12
2. Sputter deposition system 원리	13
제 3 장 실험 방법	16
제 1 절 ZnO 박막의 증착	16
1. RF magnetron sputtering system	16
2. 증착방법	18
제 2 절 ZnO 박막의 특성 분석	20

1. XRD 측정 측정	20
2. 표면의 구조적 특성 분석	20
3. photoluminescence 측정	20
4. 미세구조 측정	20
제 4 장 결과 및 고찰	21
1. ZnO 박막의 XRD 특성	21
1-1. ZnO:Ag/sapphire (0001)	21
1-1. ZnO/SrTiO ₃ (001)	26
2. ZnO 박막의 표면의 구조적 특성	30
2-1. ZnO:Ag/sapphire (0001)	30
2-1. ZnO/SrTiO ₃ (001)	33
3. ZnO 박막의 광학적 특성	35
3-1. ZnO:Ag/sapphire (0001)	35
4. ZnO 박막의 미세구조 특성	37
4-1. ZnO/SrTiO ₃ (001)	37
제 5 장 결론	39
1. ZnO:Ag/sapphire (0001)	39
2. ZnO/SrTiO ₃ (001)	39

참고 문헌 **List of Tables**

Table 1. Basic properties of the candidate materials of short-wavelength light emitting diode and laser diode **3**

Table 2. Ionic radius and energy level of nitrogen, phosphorus arsenic and oxygen obtained by density function theory **6**

Table 3. Sputter yield **14**

Table 4. EDX data og ZnO:Ag/sapphire (0001) **32**

List of Figures

Fig. 1. Energy band diagram of ZnO	6
Fig. 2. Crystal structure of ZnO	7
Fig. 3. Crystal structure of SrTiO ₃	10
Fig. 4. Schematic of RF Sputtering	15
Fig. 5. RF magnetron sputtering system used in this study	17
Fig. 6. Photograph illustrates the sequence to produce the ZnO powder target. The sintered ceramic target typically used is also shown	19
Fig. 7. XRD peak of ZnO:Ag films : (a) θ - 2θ scan. (b) ZnO (0002) peak. ..	23
Fig. 8. Azimuthal angle scan and Schematic illustration of domain matching of ZnO:Ag. (a) Theta rocking curve, (b) Illustration of domain matching.	24
Fig. 9. Illustration of ZnO Thin films on sapphire	25
Fig. 10. XRD θ - 2θ scan of ZnO/SrTiO ₃ (001)	28
Fig. 11. Azimuthal angle scan of ZnO thin films on SrTiO ₃ (001). (a) ϕ -scan profiles of ZnO (101) and STO(101) peaks, (b) Schematic diagram of ZnO domains matching with the STO (001) substrate	29
Fig. 12. SEM image of ZnO:Ag thin films : (a) and (b) is top view image, (b) cross section image	32
Fig. 13. SEM image of ZnO/SrTiO ₃ (001) thin films : (a) and (b) is image of 1×10^{-2} torr, (c), (d), (e) and (f) is image of 3×10^{-2}	34
Fig. 14. Photoluminescence property of ZnO:Ag films by RTA	36
Fig. 15. TEM property of ZnO/SrTiO ₃ thin films	38

Abstract

ZnO 분말 타겟을 스퍼터링하여 증착한 ZnO 박막의 구조적, 광학적 특성

Byeonggon An

Advisor : Prof. Hyon-Chol Kang Ph. D.

Department of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

나노 구조의 반도체 산화물은 전자기, 광학, 촉매, 센서 등 다양한 분야에서 높은 응용성을 갖고 있다. 또한 나노 구조로의 성장은 독특한 구조적 특성으로 인해 전기적, 광학적 특성을 향상시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. ZnO (Zinc oxide) 는 3.37 eV band-gap 을 갖는 wurtzite 구조체로서 상온에서 60 meV의 exciton binding energy 등 우수한 특성으로 인해 넓은 분야에서 연구가 되고 있는 재료다. 과거 ITO (Indium tin oxide) 의 대체 물질로 각광을 받았으나 현재에는 light emitting diode 재료로서 기대를 모으고 있다. 본 논문은 p-type 반도체 박막을 제조하기 위해 Ag를 doping된 ZnO:Ag/Sapphire(0001)박막을 형성 후 annealing temperature에 따라 PL의 발광영역이 UV영역에서 가시광선 영역으로의 shift 되는 것을 알 수 있었으며, 이러한 PL 발광 특성에 따른 광소자 분야에 많은 응용이 기대 될 것으로 예상된다. ZnO/SrTiO₃(001)박막은 cubic 구조 위에 삼각형 구조를 형성하게 되어 columnar 구조를 만들게 된다. 이러한 구조는 Surface enhanced 효과를 더욱 증가시키는 역할을 하게 되어 LED소자에 응용이 될 것으로 기대 되어진다.

Abstract

Synthesis and characterization of ZnO:Ag/sapphire(0001) and ZnO/SrTiO₃(001) thin films grown by radio-frequency magnetron sputtering

Byeonggon An

Advisor : Prof. Hyon-Chol Kang Ph. D.

Department of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

Semiconducting oxide of Nano-structure has a high applicability to ranging from electromagnetism, optics, and catalyst to sensor to name a few. Not only that but the growth of Nano-structure has a merit of enhancing the feature of electronics and optics owing to its characteristic structure. Zinc oxide(ZnO) has been a wide researched material resulting from great features of having exciton binding energy at 60 meV at room-temperature. In the past years, it was a sought-after alternative substance yet now it has been anticipated as a light emitting diode. The dissertation reports structural and optical characters of ZnO thin film, which is sputtered and deposited from ZnO. Unlike an ordinary radio frequency magnetron sputtering that uses sintered ZnO ceramic target, ZnO, an original material, is used for a target substrate research.

제 1장. 서론

최근 산업은 정보통신기술과 나노테크놀러지 기술 분야를 중심으로 이뤄지고 있다. 특히 광기술분야는 LED (Light Emitting Diode), OLED (Organic Light emitting diode)를 비롯한 신조명시장등 차세대 핵심 분야로 부상하고 있다. 따라서 고효율, 고성능의 광소자의 개발이 필요하게 되었으며 이러한 광소자의 개발을 위해서는 신소재의 개발이 시급한 실정이다. ZnO는 우수한 광학적, 전기적, 압전 특성으로 인해 광소자의 개발에 필요한 신소재로 주목 받고 있다.

ZnO는 II-VI족 화합물 반도체로서 직접 천이형 반도체 이다. 상온에서 3.37 eV의 band-gap energy (E_g)와 60 meV의 exciton 결합에너지등 우수한 광학적 특성을 가지고 있을 뿐만 아니라 널리 사용되고 있는 GaN과 구조적으로 비슷한 특성을 가짐으로서 현재 단파장 영역의 LED나 laser diode (LD)의 재료로 기대를 모으고 있다. 이를 실현하기 위해서는 p-type의 박막의 제조이다. ZnO는 결함이 없는 박막을 증착 했을 경우 n-type 반도체 특성을 갖는다. 이는 박막이 증착되면서 비화학양론적 조성을 갖기 때문이다. 흔히 Zn의 과잉이나 O의 부족으로 인해 n-type 반도체의 특성을 갖게 된다. 이 경우 가시광선 영역에서 발광을 하게 된다. 이는 NBE (near band edge emission) 과 yellow deep-level emission의 발광기구가 GaN과 매우 유사하다는 발견 이후 광학적 발광 소자에 큰 관심을 갖게 되었다 [1,2,3]. 특히 산소 공핍에 의해 생성된 도너 준위로 인한 PL 측정시 녹색 영역에서의 발광이 나타나는 것으로 알려져 있으며 녹색 영역 이외에도 주황색등의 가시광선 영역에서 발광을 나타낸다 [4].

ZnO를 이용한 고효율의 발광 소자를 위해서는 에피택셜한 성장을 위한 최적의 증착 공정· 재현성있는 고농도의 p-type 박막의 증착 조건 및 증착법· 적합한 기판의 개발이 필수적이다. 97년 Science 지에 R.F. Service에 의해 ZnO의 UV laser diode의 상용화 가능성에 대한 보고서가 있다 [5, 6]. Reynold 등은 고품질의 GaN을 성장시키기 위하여 기판물질로서 ZnO를 연구하여 GaN에서의 가시광선 영역의 발광과 ZnO에서의 가시광선영역의 발광을 분석하였다 [7]. Ryu 등은 GaN과 ZnO의 유사성으로 인해 ZnO 박막의 LED, LD 등의 응용 가능성을 확인하고 GaN에서의 가시광선 영역의 발광과 ZnO에서의 가시광선 영역의 발광을 비교 분석하였다 [8, 9].

ZnO 박막의 형성은 Atomic Layer Deposition, Metal-Organic Chemical Vapor Deposition, Pulse Laser Deposition, Radio-Frequency (RF) magnetron sputtering 방

법 등이 사용되어 진다. 그 중에서도 RF magnetron sputtering 방법은 대면적의 기판에 균일한 박막을 증착 시킬 수 있을 뿐만 아니라 제조 방법이 다른 방법에 비해 경제적이기 때문에 증착 조건, 기판의 영향, 반응 기체의 영향 등 여러 조건에서 활발히 연구되고 있다. 일반적으로 사용되는 ZnO 박막의 제조에 사용되는 RF magnetron sputtering 방법에는 고온으로 소결된 ZnO ceramic target을 사용하였다. 고온으로 소결된 ZnO ceramic target은 고가의 제품임에도 불구하고 제조과정이 복잡 할 뿐만 아니라 고온에 매우 취약할 뿐만 아니라 고밀도의 plasma에 의해 장시간 사용 시 crack이 발생하여 수명이 짧다는 단점이 있다. 본 연구에 사용된 sputtering system은 이러한 ZnO ceramic target의 한계를 극복하기 위하여 ceramic target에서 사용되는 소결과정 등의 전처리 과정을 거치지 않고 상용화된 ZnO 분말을 구리로 제조한 원형틀에 담아 사용하였다.

본 논문에서는 powder ZnO target을 사용하여 sapphire(0001), 기판위에 증착한 ZnO:Ag 박막과 SrTiO₃(001) 기판위에 증착한 ZnO 박막의 구조적, 광학적 특성을 보고하고자한다.

Table 1. Basic properties of the candidate materials of short-wavelength light emitting diode and laser diode

Material	Structure	E_g (eV)	E_b^{ex} (meV)	a (Å)	c (Å)	T_m (°C)	T_g (°C)
ZnO	wurtzite	3.3	60	3.25	5.20	1970	100-600
GaN	wurtzite	3.4	24	3.19	5.19	1700	~12000
ZnSe	Zinc blend	2.7	22	5.67	-	1520	~400
ZnS	Zinc blend	3.6	40	5.14	-	1850	~400

제 2장 이론적 배경

제 1절 ZnO

1. ZnO 의 구조 및 특성

ZnO는 3.3 eV의 직접 천이형 wide band-gap을 갖는 II-VI족 화합물 반도체이며 기본적으로 $a=3.2495\text{\AA}$ 과 $c=5.2069\text{\AA}$ 기본적으로 wurtzite 결정구조를 이루고 있다. ZnO는 n-type 반도체로 알려져 있으며 Zn_xO_{x-1} 의 산소 결핍형 산화물로 보고되고 있다. ZnO는 매우 다양한 종류의 자연적 결함을 갖는다. 결정 성장 과정에서 Zn 침입형 원자의 경우 conduction band에서 -0.05 eV 또는 -0.2 eV 가 보고 되어 있으며 O 공공의 경우 -0.05 eV 또는 -2.0 eV 로 보고 되는 경우도 있다 [10]. Gopel과 Egelhaaf 등에 의하면 O 공공의 경우 도너로 작용을 하게 되며 conduction edge에서 -0.04 eV 또는 -0.19 eV 에 위치하고 Zn공공의 경우 -2.5 eV 떨어져 있다고 알려지고 있다 [11,12]. 이 결과를 Fig. 1.에서 나타내었다.

따라서, UV 영역에서 발광은 대역간 재결합에 의한 발광이며 녹색 영역의 발광은 O 공공에 의한 도너 준위에서 Zn 공공에 의한 억셉터 준위 간의 발광임을 알 수 있다. ZnO 박막은 성장 직후 상온에서에서 $10^{17}\sim 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ 의 n-형 전기 전도성을 가지게 되며 Hall 이동도가 약 $200\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 이 된다. 또한 Al, Ga, In과 같이 III족 원소를 도핑함으로써 쉽게 n-형의 ZnO 박막을 성장시킬 수 있다. 하지만 결정성장 과정에서 defect에 의해 생성되는 background carrier concentration은 ZnO의 p-형 dopant와 보상효과를 일으켜 p-형 ZnO 박막의 제조를 어렵게 한다 [13].

ZnO를 이용한 고효율의 발광 소자를 개발하기 위해서는 재현성 있는 고농도의 p-type ZnO 박막의 증착 조건 및 증착 기술의 개발이 필요하다. p-type ZnO의 증착 연구는 다양하게 시도 되고 있으나 재현성 및 품질 문제를 극복하고 p-type 도핑 기구에 대한 이론적인 체계를 확립하기 위해 더 많은 연구가 필요하다. 일반적으로 undoped ZnO 박막에 N (Nitrogen), P (Phosphorus), As (Arsenic) 등과 같은 V족 원소 도펀트를 이용하여 산소자리에 치환시킴으로서 p-type ZnO 제조에 많이 사용되었다. p-type ZnO 제조에 도펀트의 중요한 인자는 치환될 산소와의 이온 반지름, 치환되는 억셉터의 에너지 준위 관계이다. Table 2.는 밀도함도론 (DFT: Density Function

Theory)를 바탕으로 얻어진 이온 반지름과 에너지 준위이다 [14].

p-type ZnO의 제조를 위한 연구는 많이 진행 되고 있으나 재현성의 문제, 박막의 품질 문제 그리고 도펀트에 대한 도핑 기구는 아직 규명이 되지 않고 있다. ZnO 박막 내에 거동하는 p-type 도핑 기구에 대한 해명 연구는 현재에도 많이 이뤄지고 있다.

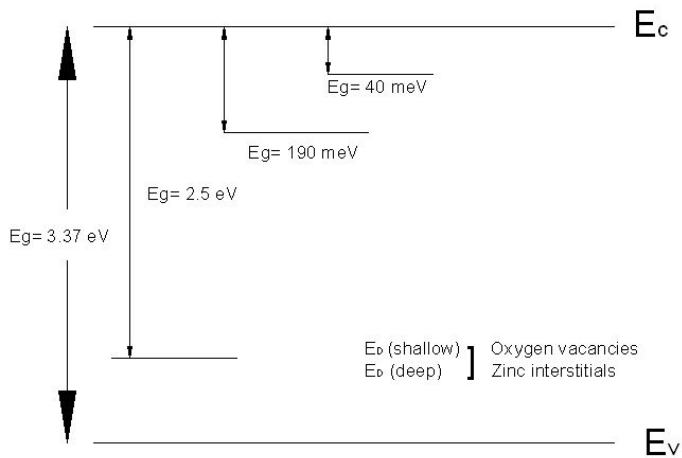


Fig. 1. Energy band diagram of ZnO

Table 2. Ionic radius and energy level of nitrogen, phosphorus arsenic and oxygen obtained by density function theory

Dopant	N (Nitrogen)	P (Phosphorus)	As (Arsenic)	O (Oxygen)
Ionic Radius (\AA)	1.88	2.18	2.23	1.93
Energy Level (eV)	0.40	0.93	1.15	-

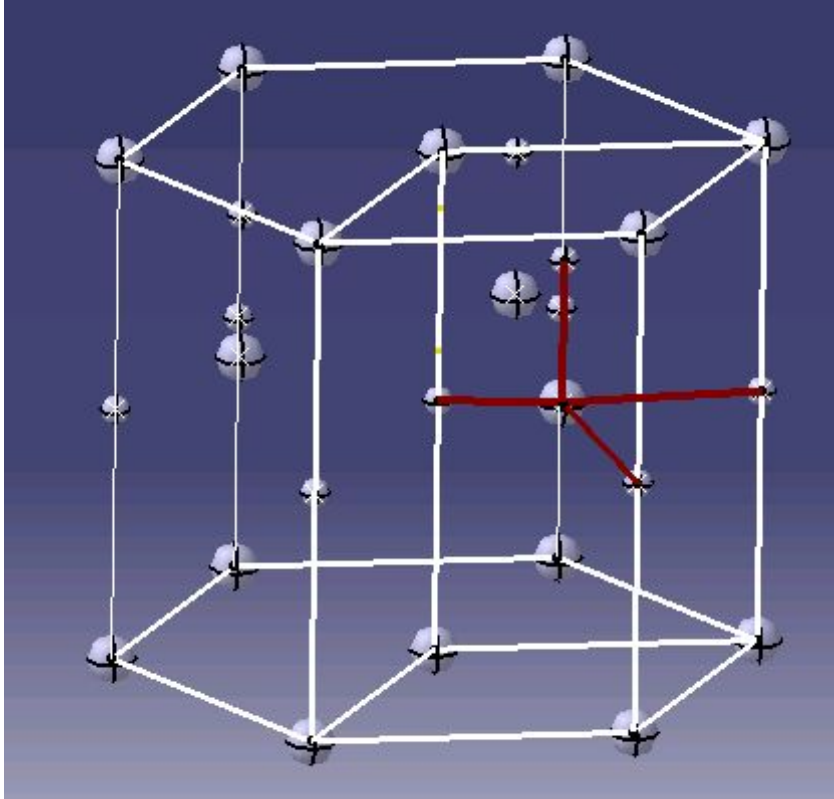


Fig. 2. Crystal structure of ZnO

제 2절 SrTiO₃

자의 양극에 양(+) 전압을 인가하고 음극을 접지 시키면 위와 같은 반응이 일어난다. 이 과정에서 전자와 정공이 재결합이 일어나게 되어 전자·정공 쌍(pair) 인 분자 여기자(molecular exciton) 혹은 분자 여기상태(molecular excited state) 가 형성된다. 한편, 재결합되지 않은 전자, 정공은 빛의 생성에 기여하지 않고 전류 성분으로만 나타난다.⁶⁷⁾

1. Perovskite

페로브스카이트 산화물은 페로브스카이트 결정 구조를 갖는 산화물을 말한다. 페로브스카이트 결정 구조를 갖는 산화물은 도체, 부도체, 반도체의 특성을 가지고 있지만 초전도 현상까지 보이는 산화물이다. 페로브스카이트 산화물의 성질은 압전성 (piezoelectricity), 강유전성 (ferro-electricity), 열전성 (pyoelectricity), 전광성질 (electro-optic property), 자성 (magnetic property) 등 다양한 성질을 가지고 있다. 이러한 성질로 인해 microwave tunable devices, high-density non-volatile ferroelectric random access memories (FERAM), data storage media, light detectors, integrated optic 등 다양한 분야에서 응용이 가능하다. [15]

페로브스카이트 구조는 ABO₃의 구조를 지니는 물질로 BaTiO₃, KTaO₃, 본 논문에서 사용된 SrTiO₃ 등이 이에 포함된다. 스 카이트 결정 구조에는 3가지 종류로 구분할 수 있다.

- 단순 페로브스카이트

ABO₃ 구조를 갖는 페로브스카이트 구조에서 A와 B 모두 각 1종의 원소로 구성된 물질을 말한다. BaTiO₃, KTaO₃, SrTiO₃ 등이 여기에 포함된다.

- B 부분 복합 페로브스카이트

ABO_3 구조에서 B 부분이 정비의 종류 이상의 원소로 이루어져있다. 예를 들어 $Ba(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$, $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ 등이 있다. 이 같은 경우 다양한 이온가로 다양한 조성비의 페로브스카이트가 된다.

- Pb계 페로브스카이트

A부분에 Pb를 함유한 조성물을 말한다. 일반적으로 Pb계 재료는 단순 페로브스카이트와 B부분 복합 페로브스카이트에 포함이 되는 재료이다. 하지만 가장 많이 사용되는 재료인 Pb계 페로브스카이트 구조는 특성 개선을 위해 각각의 고용체로 이용되는 경우가 많다. $PbZrO_3$, $PbTiO_3$, $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 등이 이에 포함된다.

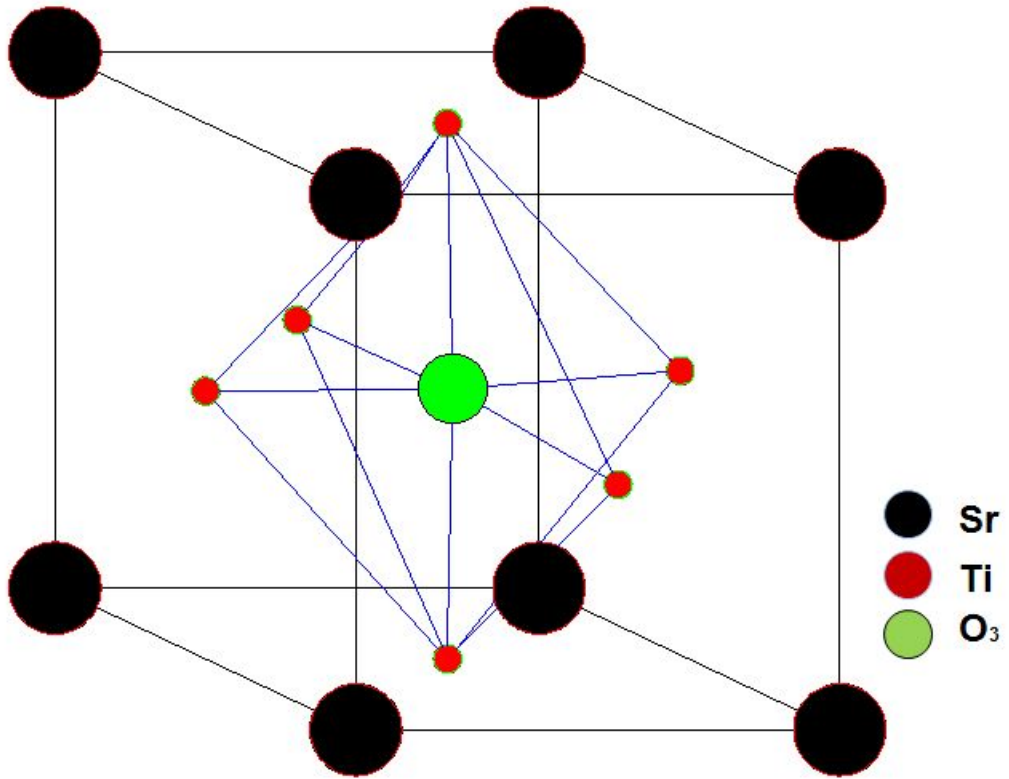


Fig .3. Crystal structure of SrTiO₃

2. SrTiO₃의 구조 및 특성

SrTiO₃는 ABO₃ 구조로서 단위 결정의 각 모서리에 Sr 이온이 위치하며 각 면심에는 산소 이온이 중심에는 Ti 이온이 있는 구조이다. SrTiO₃는 페로브스카이트 구조에서 A 양이온은 12개의 산소 이온으로 둘러 싸여 있으며, B양이온은 6개로 둘러 싸여 있다. 일반적으로 B 양이온의 크기가 A 양이온 보다 조금 작으며 B 이온은 전이 금속 또는 희토류 원소로 이루어진다. SrTiO₃는 페로브스카이트 구조를 갖는 대표적인 물질이다. SrTiO₃는 절연체 특성을 갖지만 La, Nb 등의 도핑을 통해 산소 결핍등의 결합에 의해 n-type 반도체나 도체의 특성으로 물성을 바꿀수 있기 때문에 많이 연구되고 있다 [16]. 특히 SrTiO₃는 단결정 뿐만 아니라 박막의 형태로도 거의 온도 변화에 의존하지 않는다는 장점이 있어 응용하기 좋은 물질이다 [17]. SrTiO₃는 페로브스카이트 구조를 가지는 다양한 물질 중 상온에서 상유전체로 존재하기 때문에 fatigue나 aging등의 문제가 없다.

SrTiO₃ 역시 Sr과 Ti 및 산소 이온이 1 : 1 : 3의 비율로 정확히 유지 되지 않고 산화물 내에 산소가 부족하여 산소 공공이 발생된다. 이론적으로 완전한 비율을 갖는 산화물을 만드는 것은 거의 불가능 한 일이며 거의 모든 산화물에서 비화학양론적으로 만들어 진다. 만약 산화물 내에 금속과 산소이온이 화학식에 따른 완전한 비율로 만들어 진다면 이는 전기적으로 중성을 띤다. 그러나 거의 모든 산화물이 화학식에 따른 완전한 비율로 만들어 지지 않기 때문에 전기적 중성을 유지하지 못하고 전하를 띠게 된다. 전하를 띠게된 산화물은 때로 자유롭게 산화물 내를 옮겨 다니거나 특정한 곳에 묶여 있는 등 산화물의 전기 전도성 및 광학 특성에 영향을 주게 된다.

제 3 절 Sputter deposition system

1. Sputter deposition system 개요

고체의 표면에 고에너지의 입자를 표면원자와 충돌시킴으로서 고체 표면의 원자나 분자를 표면으로부터 제거하는 현상을 스퍼터링이라고 한다. 즉 스퍼터링은 마치 당구 게임에서 cue ball로 scattering ball을 치는 것과 마찬가지로 불활성 가스인 아르곤 가스가 글로우 방전에 의해 플라즈마를 형성하고 음극인 target의 표면에 높은 에너지를 가진 아르곤 이온들이 target에 충돌하여 target 원자들에게 에너지를 전달해 줌으로서 target원자들이 방출된다. 일반적으로 스퍼터링은 양 이온이 많이 사용 되는데 양 이온은 electric field를 인가해 줌으로서 가속하기가 쉽기 때문이다.

2. Sputter deposition system 원리

Sputtering system은 일반적으로 chamber 내부를 진공 증착 조건과 동일하게 $10^{-5} \sim 10^{-7}$ torr 정도의 진공도를 유지 시켜 주고 플라즈마를 일으킬 수 있는 아르곤 가스를 chamber 내부로 100 mtorr까지 불어 넣어 준다. 이때 target에 높은 부전압(-500~ -5,000V)을 걸어주면 비정규 글로우 방전에 의해 발생한 높은 에너지(1,000 eV) 가진 불활성 가스 양이온이 음극으로 대전된 target 표면에 충돌하게 된다. 이때 충돌한 이온들이 target의 재료를 원자 형태로 방출 시키게 된다. 이때 방출된 입자들은 에너지를 가진 증기상이 target과 반대편에 있는 기판 방향으로 이동하게 됨으로서 표면층을 형성하게 된다.

Target 표면에 입사된 아르곤 가스 이온의 에너지는 약 65 %열로 소실되며 약 24% 정도는 2차 전자를 방출하며, 약 1 %만이 스퍼터링된 입자들을 방출시키는데 이용된다. 이때 입사된 아르곤 가스의 수에 대한 target에서 방출된 입자 수의 비를 sputtering yield라고 부른다. sputtering yield (Y)는 입사 이온 당 target의 표면으로부터 나오는 원자의 수로 정의 된다. 이는 target 재료의 특성 및 입사되는 이온의 에너지 질량 및 입사각과 관계가 있으며 일반적으로 Y는 이온의 에너지와 질량이 증가하면 증가한다. 그러나 이온의 에너지가 너무 크면 이온 주입이 일어나 오히려 sputter yield는 감소한다.

$$Y(E_o, M_1, M_2, \theta) = \frac{\text{atom ejected}}{\text{incident particle}}$$

E_o : energy

M_1 : mass of primary ion

M_2 : mass of target

θ : incident angle

Table 3. Sputter yield ¹⁾

Target Maerial	Density (g/cc)	Yield	Rate(Å/sec)
Ag	10.5	3.4	380
Al	2.7	1.2	170
Au	19.31	2.8	320
Be	1.85	0.8	100
C	2.25	0.2	20
Co	8.9	1.4	190
Cr	7.2	1.3	180
Cu	8.92	2.3	320
Fe	7.86	1.3	180
Ge	5.35	1.2	160
Hf	13.31	0.8	110
Ir	22.42	1.2	135
Mg	1.74	1.4	200
Mo	10.2	0.9	120
Nb	8.57	0.6	80
Ni	8.9	1.5	190
Os	22.48	0.9	120
Pd	12.02	0.9	120
Pt	21.45	1.6	205
Re	20.53	0.9	120
Rh	12.4	1.5	190
Ru	12.3	1.3	180
Si	2.33	0.5	80
Ti	4.5	0.6	80
U	19.05	1	155
V	5.96	0.7	85
W	19.35	0.6	80

1) <http://www.semicore.com/reference/sputtering-yields-reference>

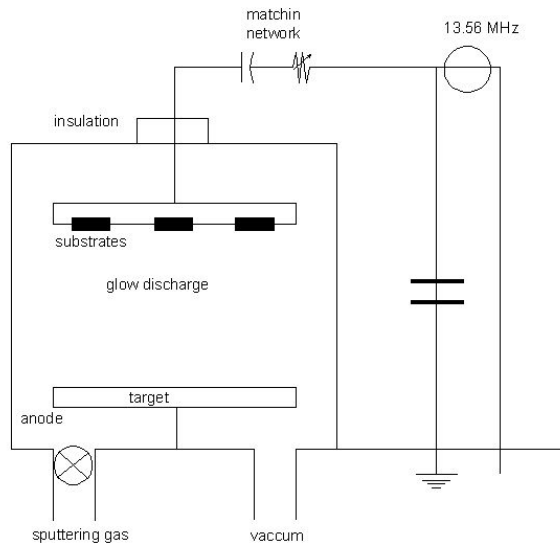


Fig .4. Schematic of RF Sputtering.

제 3장 실험 방법

제 1절 ZnO 박막의 증착

1. RF magnetron sputtering system

ZnO 박막을 증착하기 위하여 사용된 장비는 본 실험실에서 직접 구성한 Radio Frequency(RF) magnetron sputtering system이다. 일반적으로 사용되는 RF sputter는 chamber의 윗 부분에 target이 장착된다. 하지만 Fig .5.에서 보이는 바와 같이 chamber의 아랫 부분에 target이 장착되며 기판이 윗 부분에 장착된다. 이는 ZnO powder target을 사용하는 본 연구의 취지에 맞게 설계된 것이다. Sintering target과 비교 하였을 때 장시간 증착하였을 경우 나타나는 target의 crack 현상을 방지 할 수 있으며 growth rate 또한 높다. 그리고 소결 등의 전처리 과정이 없고 원재료인 powder를 그대로 사용 하기 때문에 sintering target에 비해 경제적이다. Rotary pump를 사용하여 chamber 내부를 9.0×10^{-3} Torr의 저진공 상태에 도달한 후 Turbo Molecular Pump(TMP)로 9.0×10^{-6} Torr 이하의 고진공 상태를 만들었다. Target과 기판 사이의 거리는 40mm로 고정 시켰으며 반응 가스의 유입량과 기판의 증착 온도는 조절이 가능하도록 설계되어졌다. 박막의 증착 시 사용되는 반응가스의 유량 조절은 Mass Flow Controller (MFC)사용하여 Ar 과 O2를 각각 20 sccm 및 10 sccm으로 조절하여 증착하였다. 또한 RF gun 부분에 원형의 magnet을 설치하여 증착 효율을 증가 시켰다.

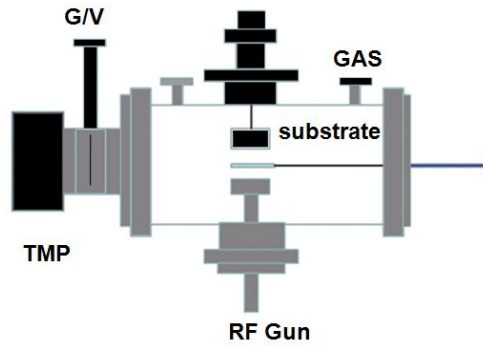


Fig .5. RF magnetron sputtering system used in this study.

2. 증착방법

ZnO:Ag/sapphire(0001)의 증착과 ZnO/SrTiO₃ (001) 박막을 증착하기 위해서 사용된 ZnO 분말은 일본의 고순도화학사, 순도 99.999% 를 사용하였다. 분말의 합성은 Fig .6.에 보이는 VIAI에 ZnO 분말 98 wt%를 정량 하고 Ag 분말은 2 wt%를 정량하여 넣은 후 일정기간 섞어 줌으로서 혼합이 되도록 하였다. powder target의 또 다른 하나의 장점은 sintering target에 비해 도핑을 위해 비교적 섞어준 powder 만큼 도핑이 가능하다는 것이다. 이 target은 sapphire (0001)과 SrTiO₃ (001) 기판위에 RF magnetron sputtering system으로 증착하였다. sapphire 기판은 trichloroethylene (TCE), acetone, ethanol 그리고 deionized (DI) water를 사용하여 ultrasonic으로 세척하여 기판을 준비하였다. 증착온도는 620℃이다. SrTiO₃ 기판의 경우 rapid thermal annealing (RTA)을 사용하여 10 mtorr 이하에서 1000℃까지 5분까지 올린 후 10분간 유지시킨 후 박막의 증착에 사용되었다. 이때의 증착온도는 645℃이다. 반응 기체는 Ar과 O₂를 혼합하여 사용하였다. 이때의 유량은 MFC를 이용하여 20 sccm 및 10 sccm으로 조절하였다. 증착 도중 압력은 3.0×10^{-3} torr로 유지 하였으며 SrTiO₃ 기판은 각각 증착 압력 조건을 달리하여 성장하였다. 증착 과정에서 성장속도를 결정하는 중요한 변수인 RF power는 100 W 로 유지 시켰다. 박막의 두께 변화에 따른 구조적, 광학적 특성을 분석하기 위하여 증착시간을 달리하여 다수의 시편을 제작하였다. 박막의 두께는 SEM 측정의 cross-sectional view로 부터 두께를 측정 하였다.

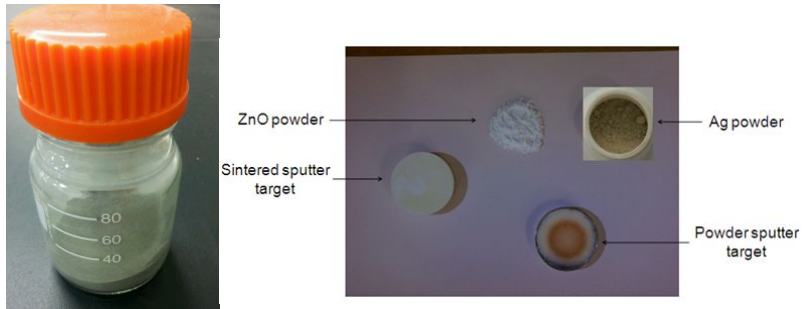


Fig .6. Photograph illustrates the sequence to produce the ZnO powder target.
The sintered ceramic target typically used is also shown

제 2 절 ZnO 박막의 특성 분석

1. XRD 측정

ZnO 박막의 결정학적 방위관계 및 결정질 ZnO 박막의 결정립 크기를 분석하기 위하여 x-선 회절(XRD) 실험을 수행하였다. 이때 CuK α (파장=1.541 Å) x-선 발생 장치를 사용하였다.

2. 표면의 구조적 특성 분석

증착된 시편은 표면 형상 및 표면 거칠기 등 표면의 구조적 특성을 분석하기 위하여 Atomic Force Microscopy (AFM) 및 Scanning Electron Microscopy (SEM) 측정을 수행하였다. SEM 측정에서는 기본적으로 표면 형상(top-view)을 촬영하였고, 200 nm 이상의 두꺼운 박막의 두께를 측정하기 위하여 단면(cross-section view)을 촬영하였다.

3. 광투과도 측정

ZnO 박막의 광투과도를 분석하기 위해 UV-VIS 투과 분광 실험(Carry500scan, Varian)을 수행하였다. 이때 광원의 파장 대역은 300-1000 nm이다.

4. 미세구조 측정

증착된 시편의 미세 구조를 확인하기 위하여 Transmission electron microscopy (TEM) 실험을 수행 하였다.

제 4 장 결과 및 고찰

1. ZnO 박막의 XRD 특성

1-1 ZnO:Ag/sapphire (0001)

박막의 결정 구조 및 결정성 등을 확인하기 위해 XRD 분석을 실시하였다. Fig .7. powder diffraction profile에 대한 결과이다. Fig .7.에서 볼 수 있듯이 ZnO 박막은 다른 peak은 발생하지 않고 2.4 Qz(Å) 부근에서 peak이 발생 하였으며 이는 박막의 성장이 (0002) 방향으로 성장하였음을 의미 한다. (0002)는 ZnO의 HCP구조에서 c-axis로서 기판과 수직 방향이고 가장 충진률이 좋으며 열역학적으로 가장 안정적인 면이다. 증착된 박막에서 다른 peak는 발견되지 않는 것으로 보아 (0002) 방향으로만 박막으로 우선성장 되었고, 다른 방향으로는 성장되지 않았음을 알 수 있었다. 이 때 ZnO (0002) peak를 확대 해 보면 Gaussian 형태로 되지 않고 약하게 shift 됨을 보인다. 이는 박막으로 성장 되었으나 도핑된 Ag의 영향 이다. ZnO 박막은 1:1 비율로 성장하지 않고 산소가 결핍된 비화학양론적 구조를 갖고 성장하게 된다. 그리고 우리는 본 실험에서 소량이지만 Ag를 도핑하여 박막을 성장 시켰으므로 그에 따른 응력으로 인해 ZnO (0002)peak를 shift 시키는데 영향을 주었음을 알 수 있다. 성장된 박막의 full width of half maximum (FWHM)은 1.65°로 측정 되었다. FWHM이 작을수록 결정성이 좋으며 FWHM 값을 이용하여 scherrer method에 적용하면 crystal size를 구할 수 있다.

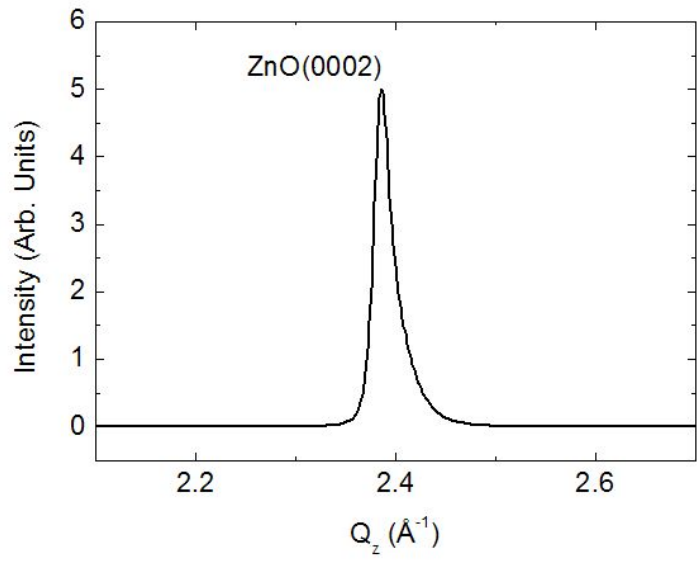
$$\text{crystal size} : t = \frac{0.89\lambda}{B \cos \theta_B}$$

(t= thickness of crystal, λ : X-ray wavelength,

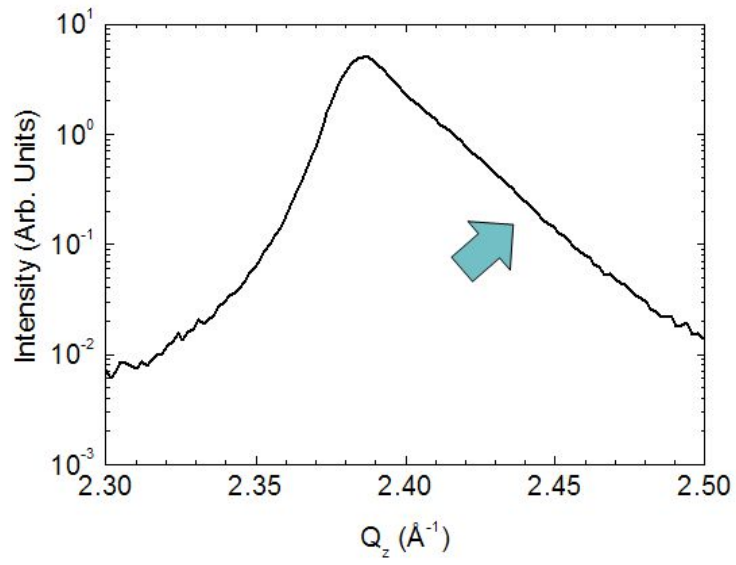
B : FWHM value, θ_B : bragg angle)

sapphire 기판의 표면은 육각 구조를 가지고 있으며 ZnO의 성장 면 또한 육각 구

조를 가지고 우선 성장을 하게 된다. sapphire 기판의 격자 상수는 4.77\AA 이고, ZnO의 격자 상수는 3.24\AA 이다. ZnO 박막이 sapphire 기판 위에 epitaxial 하게 성장하기 위해서는 서로 다른 격자 상수로 인해 생기는 응력이 최소화 되어야 한다. sapphire 기판의 표면 구조와 ZnO 박막이 성장하는 면의 구조는 육각 구조로 동일 하다. ZnO 박막은 sapphire 기판에 성장 될 때 받는 응력이 줄어 들기 위하여 ZnO 박막은 sapphire 기판의 표면과 30° 틀어져서 성장하게 된다. 이를 증명하기 위하여 Azimuthal angle scan을 실시하였다. Fig .8. 은 Azimuthal angle scan의 결과이다. theta rocking curve는 입사되는 X-ray선을 고정 시키고 시편의 위치 θ 만 변화 시키며 측정을 실시하여 얻어진 data 이다. Fig .8. (a)는 theta rocking curve로 sapphire위에 ZnO가 30° 틀어져서 성장되므로 bragg's law $n\lambda=2d\sin\theta$ 만족할 때 회절에 의해 peak가 발하게 된다. 따라서 30° 간격을 가지고 주기적으로 sapphire peak과 ZnO peak이 번갈아 가면서 발생 하게 된다. Fig .8. (b)는 ZnO 박막이 sapphire 기판위에 30° 틀어져서 성장 하였음을 설명하기 위한 모식도 이다. Fig .9.는 ZnO 박막이 sapphire 박막위에 30° 틀어져서 성장하지만 ZnO 박막의 원자와 sapphire 기판 표면의 원자가 모두 공유하여 성장하지 않고 일정한 주기를 갖고 ZnO 원자와 sapphire의 원자가 서로 공유하며 성장 함을 보여준다. ZnO 박막은 sapphire 기판위에 30° 틀어져서 성장 했을 때 ZnO 원자와 sapphire 원자가 공유되는 영역에서 super cell을 형성하게 되며 그에 따른 응력 또한 줄어들게 된다. 그러므로 ZnO:Ag 박막은 sapphire 기판 위에 성장 될 때 박막이 받는 응력을 최소화 하기 위하여 30° 틀어져서 epitaxial하게 성장한다.

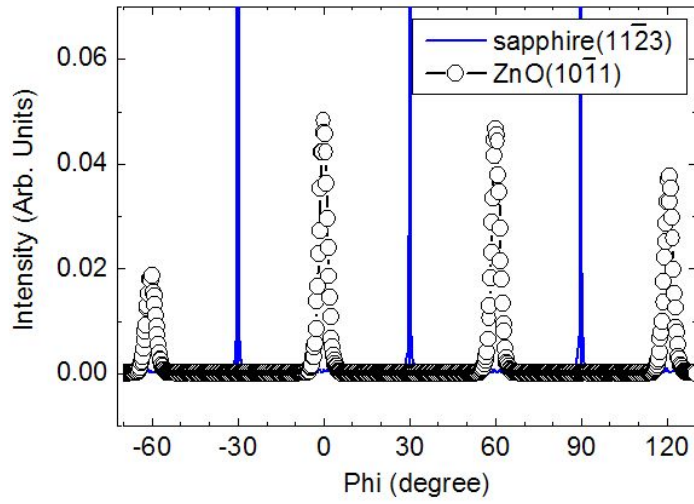


(a) θ - 2θ scan

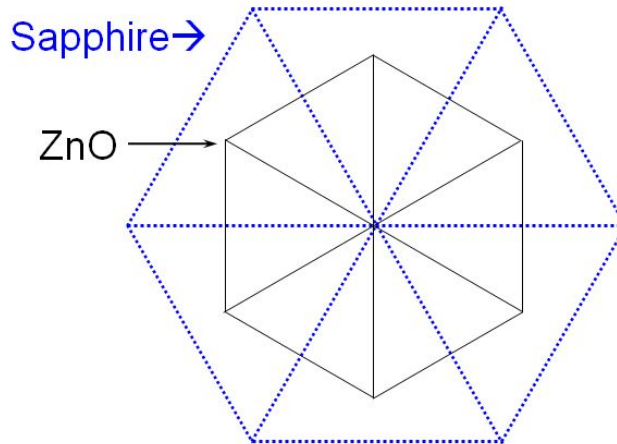


(b) ZnO (0002) peak

fig .7. XRD peak of ZnO:Ag films : (a) θ - 2θ scan. (b) ZnO (0002) peak.



(a) Theta rocking curve



(b) Illustration of domain matching

Fig .8. Azimuthal angle scan and Schematic illustration of domain matching of ZnO:Ag. (a) Theta rocking curve, (b) Illustration of domain matching.

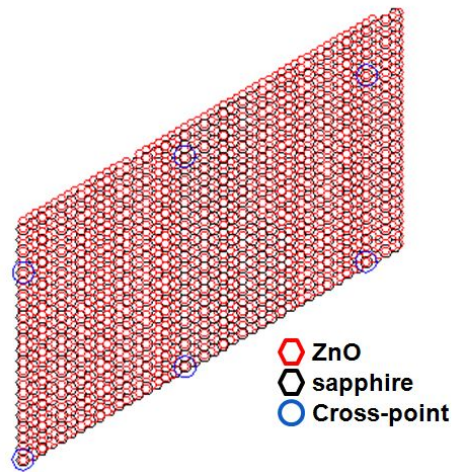


Fig .9. Illustration of ZnO Thin films on sapphire

1-2 ZnO/SrTiO₃ (001)

성장된 박막의 결정 구조에 대한 분석을 하기 위하여 XRD 분석을 수행 하였다. Fig .12.은 박막 성장 시 압력 변화에 따른 Θ - 2Θ scan을 한 결과이다. Fig .10.에서 볼 수 있듯이 이 샘플에서는 각각 $Q_z=2.399\text{\AA}^{-1}$ 과 $Q_z=3.217\text{\AA}^{-1}$ 에서 peak가 발생 하였다. $Q_z=2.399\text{\AA}^{-1}$ 에서의 peak는 ZnO (002)에 대한 것이며 $Q_z=3.217\text{\AA}^{-1}$ 는 SrTiO₃ 기판에 의한 peak이다. 1×10^{-2} torr에서 증착된 박막이 3×10^{-2} torr에서 증착된 박막보다 peak의 폭이 좁고 intensity가 높게 증착이 되었다. 이때의 FWHM은 1×10^{-2} torr에서 증착된 박막이 약 80 nm 이고 3×10^{-2} torr에서 증착된 박막이 40.8 nm 이다. 일반적으로 박막을 증착 할 때의 압력이 높을수록 증착되는 박막의 성장 속도는 빨라진다. mean free path는 입자가 다른 입자와 충돌하는 순간부터 다음 충돌이 일어날 때까지 움직일 수 있는 거리를 의미한다. sputtering에 의해 target에서 튀어나온 입자들은 SrTiO₃ 기판 까지 이동 할 때 증착 압력에 따라 영향을 받게 된다. 본 실험에서는 RF power와 target과 기판 사이의 거리를 일정하게 유지 하였으므로 mean free path는 증착되는 압력에 따라 변화하게 된다. mean free path 만큼 진행 하려면 평균적으로 1회 충돌을 하게 되므로 확률에 1을 대입하면 그 거리를 구하여 mean free path의 계산이 가능하다.

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n_v}$$

πd^2 은 분자 하나의 면적이며 n_v 는 단위 부피에 존재하는 분자의 개수 이다.

증착 압력이 높을 수록 mean free path는 낮아지게 되고 입자간 충돌에 의해 에너지를 잃은 입자는 박막에 증착 될 때 충분한 에너지를 공급 받지 못하고 결함을 생성하게 된다. 즉 일반적으로 압력이 높은 상태에서 박막을 증착 할 수록 crystal quality는 떨어지게 된다. Fig .10.에서 보여지는 바와 같이 증착 압력이 3×10^{-2} torr, 2×10^{-2} torr, 1×10^{-2} 로 낮아 질 수록 (002)에서 나타나는 peak의 intensity가 커지고 있음을 보면 알 수 있다. 하지만 1×10^{-2} torr에서 5×10^{-3} torr로 압력이 감소 할 때는 반대로 peak의 intensity가 감소하였다. 그 이유는 XRD 측정에서 intensity가 강하게 나타나기 위해서는 몇 가지 조건을 만족하여야 한다. 첫째, 증착되는 박막의 양이 많아야 하며 둘째, 증착된 박막이 일정한 주기를 가지고 결함이 없이 증착이 되어야 XRD peak에서 나타나는 intensity의 강도는 높아지며 full width half maximum (FWHM) 또한 좁게

나타나게 된다. 5×10^{-3} torr 조건에서 박막을 성장 시켰을 때는 증착 압력이 너무 낮기 때문에 증착되는 박막의 양이 적어지게 되므로 peak의 intensity 또한 감소하게 된다. 즉 SrTiO₃ 기판 (001)의 표면은 cubic 구조로 되어 있으며 성장 되는 ZnO 박막의 우선 성장면은 (002) 면으로 육각 구조를 가지고 성장하게 된다. ZnO 박막은 Fig .10.에서 알 수 있듯이 ZnO (002)만 성장 하였으며 다른 peak는 볼 수 없으므로 다른 방향으로의 성장은 일어나지 않고 (002)로만 epitaxial하게 성장되었음을 알 수 있다. XRD 데이터를 분석 해본 결과 1×10^{-2} torr에서 증착된 박막이 3×10^{-2} torr에서 증착된 박막보다 높은 결정성을 갖는 것을 확인 할 수 있었다.

SrTiO₃ 위에 ZnO가 성장 될 때 일어나는 epitaxial relationship을 밝혀내기 위하여 Azimuthal angle scan을 실시 하였다. Fig .11.는 그에 따른 결과이다. Azimuthal angle scan은 theta rocking에 의한 측정으로 입사되는 x-ray를 고정시키고 시편의 위치 변화에 따라 회전되는 bragg peak를 검출 하므로써 얻어지는 data이다. SrTiO₃(001)의 표면은 cubic 구조로 사각 구조를 가지고 있으나 증착되는 ZnO (002) 구조는 hexagonal 구조로 육각 구조를 가지고 성장하게 된다. 이 SrTiO₃(001)위에 증착되는 ZnO(002)는 miller symmetry를 가지고 성장하게 되고 Fig .11. (b)는 SrTiO₃(001)위에 ZnO 박막이 성장 될 때의 현상을 drawing한 것이다. ZnO는 SrTiO₃ 기판위에 증착 될 때 Fig .11. (b)에서 보이는 바와 같은 miller symmetry를 가지고 성장하게 된다. Azimuthal angle scan을 수행한 결과 Fig 11. (a)의 결과를 얻을 수 있었다. θ -rocking을 한 상태에서 x-ray를 조사하여 측정하게 되므로 SrTiO₃ 기판과 ZnO 박막은 일정한 주기를 가지고 bragg peak를 발생하게 된다. SrTiO₃ 기판의 경우 사각 구조를 갖고 있으므로 90°를 간격으로 얇고 강한 peak를 나타내게 되며 ZnO 박막의 경우 60°의 주기를 간격으로 peak를 발생한다. 하지만 SrTiO₃ (001)위에 성장된 ZnO 박막은 miller symmetry에 의해 각각 30°주기를 가지고 bragg peak를 발생 시킨다. Fig .11. (a)에서 보이는 바와 같이 일정한 주기에서 peak가 발생되지만 ZnO 박막이 증착되는 압력 차 3×10^{-2} torr 와 1×10^{-2} torr에 차이는 위에서 언급한 바와 같이 증착 압력이 높을 수록 crystal quality는 떨어지게 되므로 peak의 폭이 넓어지게 되고 낮은 압력 1×10^{-2} torr에서 성장시킨 ZnO 박막은 intensity가 높게 측정 됨은 물론 그 폭 또한 좁게 나타나게 된다. 측정된 박막의 FWHM은 1×10^{-2} torr에서 $1.45^\circ \pm 0.14^\circ$ 로 측정 되었고 3×10^{-2} torr에서 증착된 박막은 $11.77^\circ \pm 0.76^\circ$ 로 측정 되었다.

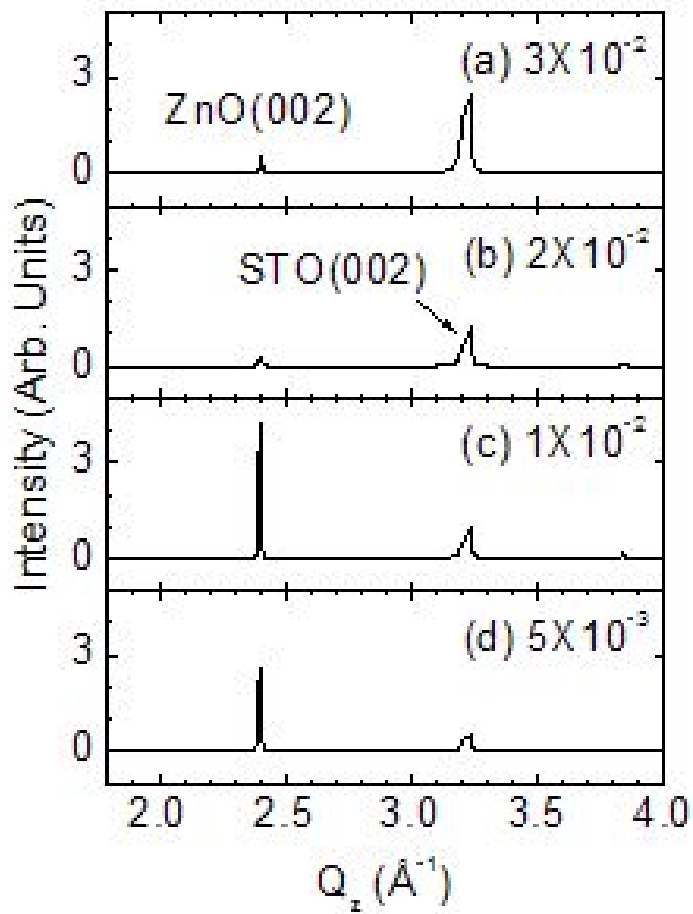


Fig .10. XRD θ - 2θ scan of ZnO/SrTiO₃ (001)

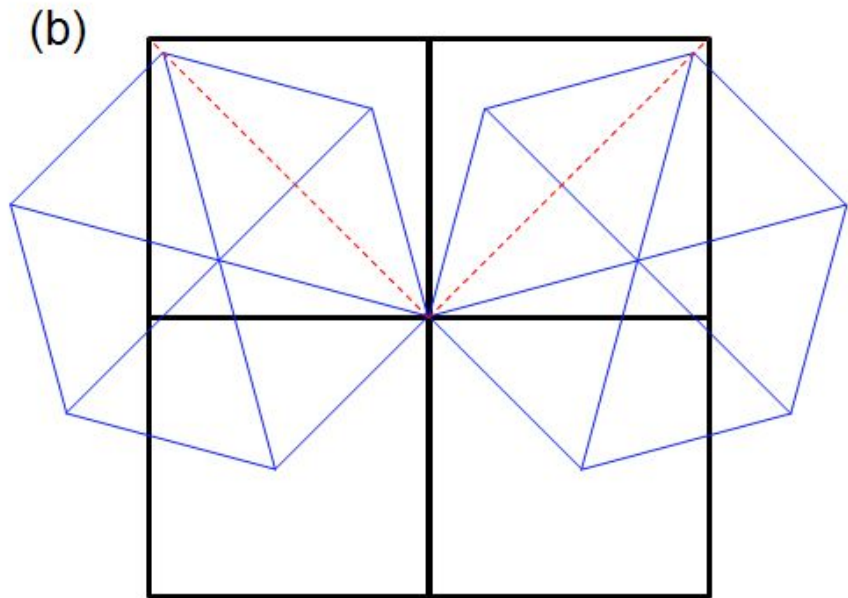
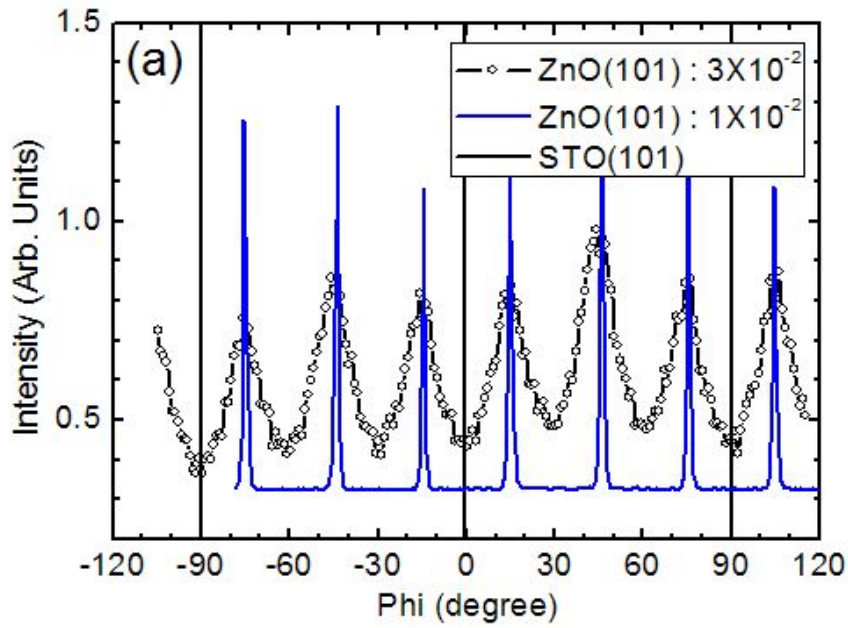
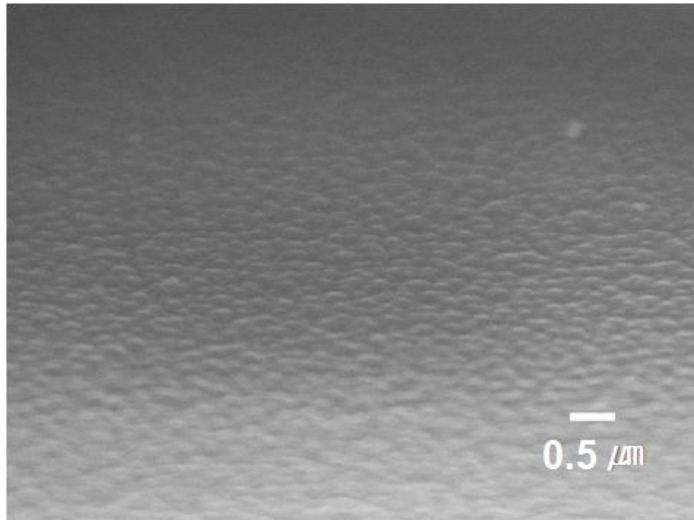


Fig .11. Azimuthal angle scan of ZnO thin films on SrTiO₃ (001). (a) ϕ -scan profiles of ZnO (101) and STO(101) peaks, (b) Schematic diagram of ZnO domains matching with the STO (001) substrate.

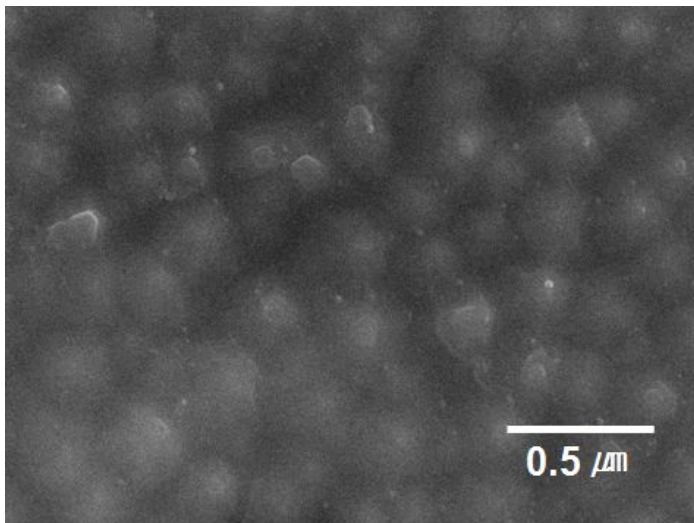
2. ZnO 박막의 표면의 구조적 특성

2-1 ZnO:Ag/sapphire (0001)

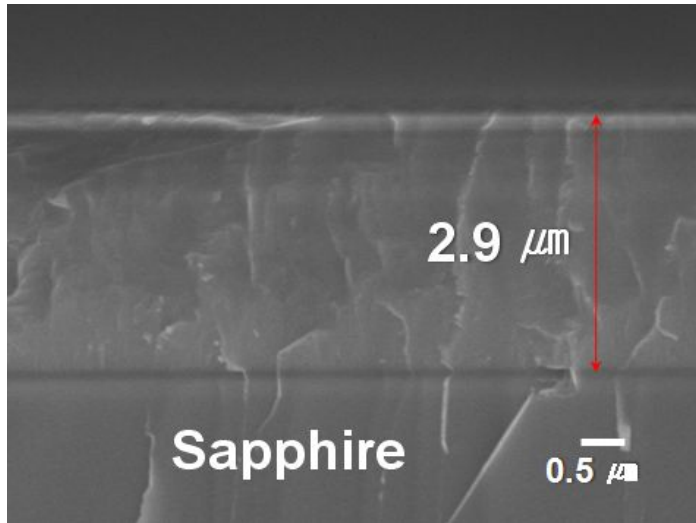
일반적으로 RF sputtering법에 의한 ZnO 박막의 성장은 sintered target을 이용하여 증착 시키는 방법이다. 그러나 본 연구에서는 분말형 target을 사용함으로써 ZnO 박막을 에피 성장시키고자 하였다. 그리고 증착된 박막의 표면 형상을 분석하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscopy) 측정을 시행하였다. SEM 측정은 기본적으로 시행하는 Top-view 촬영을 하였다. Top-view 촬영 결과 Fig .12. (a), (b)에서 보이는 바와 같이 ZnO:Ag 박막 표면에 나노 구조체가 형성되었음을 알 수 있었다. 박막의 두께를 측정하기 위하여 cross-section 분석을 시행 하였다. 이는 sintered target 사용하는 일반적인 sputtering system보다 본 논문에서 사용된 powder target을 사용하는 sputtering system이 증착률이 훨씬 높다는 장점을 갖고 있기 때문에 매우 높은 증착률을 보였다. Fig .12. (c)에서 측정된 SEM image에서 알 수 있듯이 3.0×10^{-2} torr에서 150 W의 RF power로 40 분 동안 증착 했을 때 $2.9 \mu\text{m}$ 의 박막이 증착 되었다. 박막의 증착 속도는 약 72 nm/min 으로 계산 되었다. 증착에 사용된 sapphire 기판 의 표면은 육각 구조를 가지고 있고 증착에 사용된 ZnO 또한 우선 성장면인 (0002)면으로 성장하므로 박막의 표면에 육각 구조를 갖는 nano dot의 형상이 관측 되었다. ZnO박막에 Ag가 2 wt%가 도핑 되었음을 확인하기 위해 EDX 측정을 실시하였다.



(a) top view image (x 15,000)



(b) top view image (x 50,000)



(c)

Fig .12. SEM image of ZnO:Ag thin films : (a) and (b) is top view image, (b) cross section image

Table 4. EDX data og ZnO:Ag/sapphire (0001)

Element	App Conc	Intensity Corrn	Weight%	Weight% sigma	Atomic%
O K	106.25	0.9581	21.15	0.14	52.53
Zn K	379.63	0.9409	76.94	0.15	46.77
Ag L	7.76	0.7735	71.91	0.08	0.70

2-2 ZnO/SrTiO3 (001)

Fig .13. (a), (b)는 1×10^{-2} torr의 top-view와 cross-section image이다. Fig .13.의 (c), (d), (e)는 3×10^{-2} torr의 3×10^{-2} torr에서 증착된 ZnO 박막의 image이다. 3×10^{-2} torr의 박막과 1×10^{-2} torr에서 증착된 박막을 비교 해 보았을 때 1×10^{-2} torr에서 증착된 박막의 경우 3×10^{-2} torr에서 증착된 박막보다 결정성이 좋기 때문에 cross-section image에서 결함이 없는 박막의 형태를 만든다. 하지만 columnar growth를 하는 3×10^{-2} torr의 박막은 개개의 column 하나의 결정성은 좋지만 수많은 column로 인해 결정성이 떨어지게 된다. 3×10^{-2} torr에서 증착된 column 들은 Fig .12. (f)의 결정 방향을 가지고 성장하게 된다. 증착된 column들은 조밀하고 균일하게 증착이 되었다. 측정된 single column들은 $56\text{nm} \pm 12\text{nm}$ 로 측정이 되었으며 평균 50 nm의 column으로 증착 되었다. ZnO의 일반적인 극성을 갖는 표면은 {101}이며 Fig .13. (f)에 묘사 하였다. ZnO 박막이 증착될 때 column의 끝이 hexagonal pyramidal tip으로 성장 되는 이유는 높은 박막 성장률과 높은 표면 에너지를 갖는 면으로 성장되기 때문이다. ZnO 나노 구조체는 양자 크기 효과를 통해 임계전압을 낮출 수 있는 장점이 있다 [18]. 발광 소자에 응용 시 박막에 비해 고효율의 발광 효과를 얻을 수 있는 장점이 있기 때문에 기판 기판위에 성장된 column의 특징을 갖는 박막의 형성 시킬 수 있는 증착 조건에 대한 연구가 필요하다.

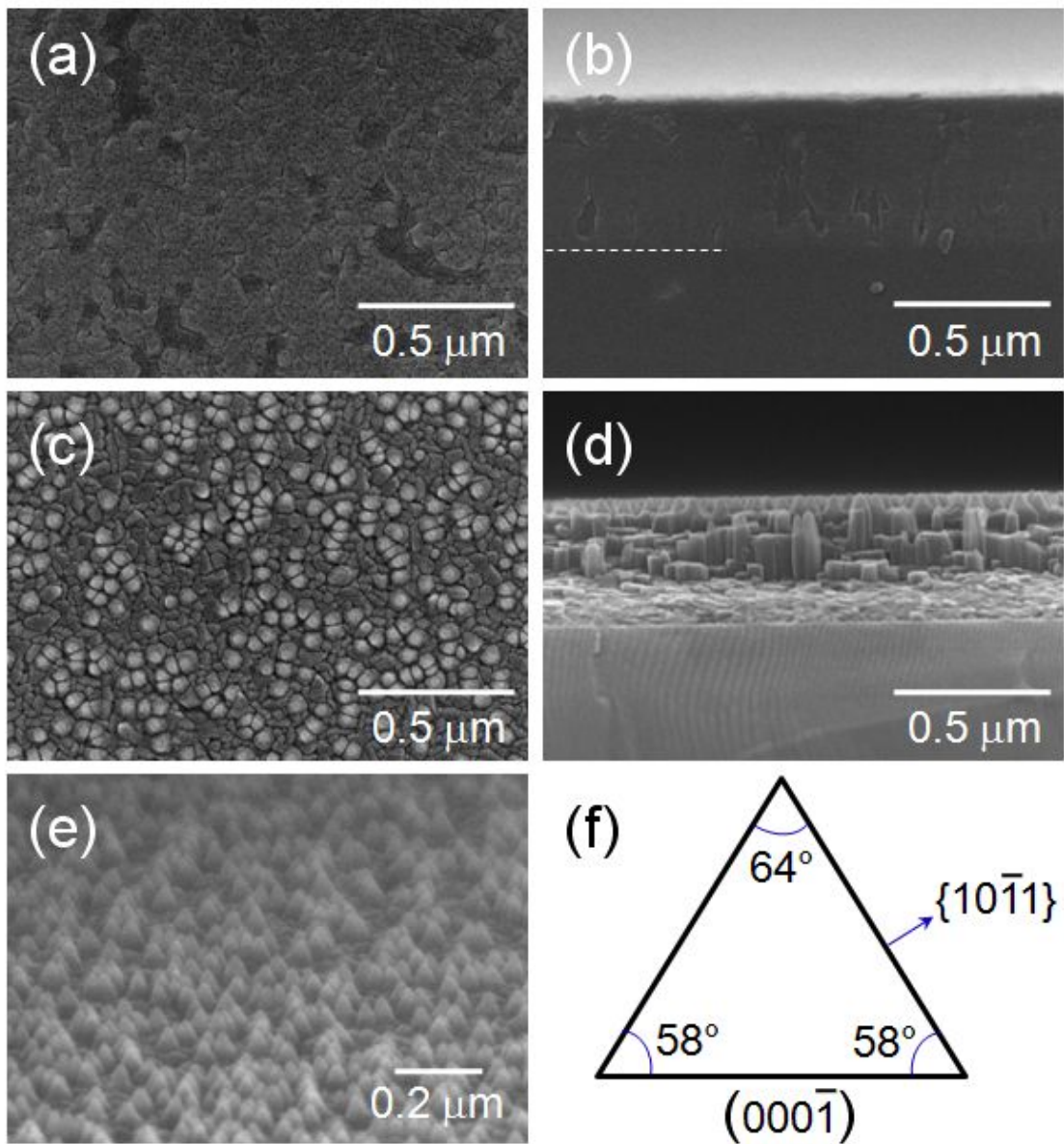


Fig .13. SEM image of ZnO/SrTiO₃ (001)thin films : (a) and (b) is image of 1×10^{-2} torr, (c), (d), (e) and (f) is image of 3×10^{-2}

3. ZnO 박막의 광학적 특성

3-1 ZnO:Ag/sapphire (0001)

본 연구에서 RF sputtering법에 의해 성장된 ZnO 박막의 발광 특성을 PL 분광법을 이용하여 분석 하였다. PL 분광법에 의하여 얻어진 스펙트럼은 Fig .14.에 나타내었다. ZnO의 상온에서 band-gap energy는 3.37 eV이다. 이를 $E = hv = \frac{h \cdot c}{\lambda}$ 를 이용하여 파장을 구하면 368 nm에서 Photoluminescence property를 나타내게 된다. 이러한 특성은 UV영역에서 발광하게 되므로 ultraviolet light-emitting diode, field-emission-transistor와 단파장을 이용한 광디스크의 광원으로 쓰기에 적합하다. 하지만 일반적으로 ZnO 박막이 성장 될 때 Zn의 과잉이나 O의 결핍으로 인해 녹색 영역에서 발광을 나타내게 된다. ZnO 박막은 녹색 영역에서의 발광 이외에도 주황색 등의 가시광선 영역에서도 발광은 나타내게 된다.

본 연구에서는 증착된 기판에 RTA를 이용하여 급속 열처리를 한 후 PL 특성을 분석하였다. Fig .14.에서 보이는 바와 같이 열처리 온도에 따라 PL의 발광 특성이 변화함을 알 수 있었다. 일반적으로 열처리를 하게 되면 열에 의해 자리를 이탈한 원자들이 제자리를 되찾아 결정성이 좋아지게 되고 PL의 intensity 또한 결정성이 좋아짐에 따라 높아지는 경향을 보이게 된다. 하지만 본 실험에서는 ZnO main peak은 보다 결함에 의한 peak만이 열처리 온도가 증가함에 따라 intensity가 증가함을 보이는데 이는 도핑된 Ag에 의한 효과로 이다. 열처리를 하지 않은 상태의 PL 스펙트럼을 보면 발광의 흔적이 없는 것 같이 보이지만 band-gap에 의한 368nm 영역을 확대 해 보았을 때 약 370~380nm 영역에서 band-edge peak이 발광하였으며 Zn의 과잉과 O의 결핍으로 인한 550nm 영역에서 deep-level에 의한 녹색 발광이 존재함을 알 수 있었다. 하지만 RTA에 의한 열처리 700°~900°까지 온도가 높아질수록 band-edge에 의한 peak는 사라지고 680~800nm 영역에 이르는 주황색 및 적색 발광이 peak의 intensity가 높아졌다. 이는 도핑된 Ag가 열처리에 의해 ZnO 사이에 Ag가 배열함으로써 ZnO band-edge에 의한 발광 peak가 약해지고 deep-level에 의한 peak가 세지는 것으로 판단된다. ZnO를 이용하여 광원으로 응용하기 위해서는 반드시 강한 스펙트럼을 얻을 수 있어야 한다. 즉 스펙트럼의 세기가 강한 경우에는 활용도가 높지만, 그렇지 않은 경우에는 공업적으로의 응용은 유용하지 않게 된다. 본 실험에서 얻은 PL데이터는 그 강도가 매우 약하여 공업적으로의 응용은 쉽지 않을 것으로 예상 된다.

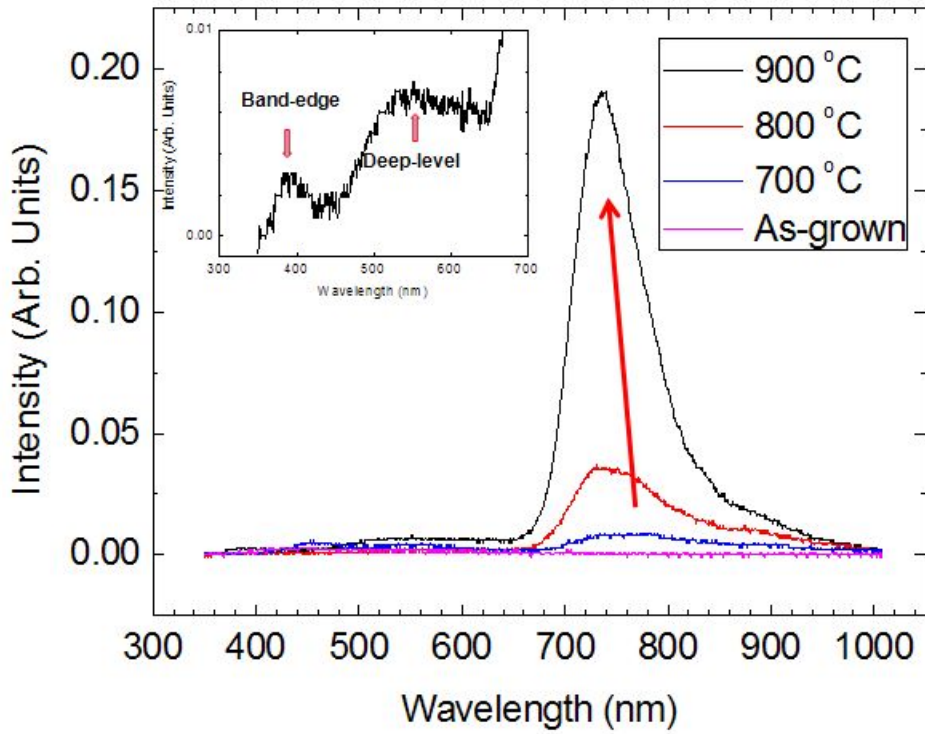


Fig .14. Photoluminescence property of ZnO:Ag films by RTA

4. ZnO 박막의 미세 구조 특성

4-1 ZnO/SrTiO₃ (001)

ZnO/기판 박막의 미세 구조를 확인하기 위하여 TEM 분석을 실시 하였다. Fig .15. 는 cross-sectional view로 측정된 결과이다. Fig .15.에서 보이는 columnar의 계면이 관찰 되었다. Fig .15.의 TEM data는 3×10^{-2} torr의 ZnO 박막을 측정 하였다. 개개의 columnar에 의한 grain boundary에 의해 결정성이 좋지 않음을 알 수 있으며 개개의 ZnO columnar들은 일정한 배열을 가지며 높은 결정성을 보일 것으로 예상 된다.

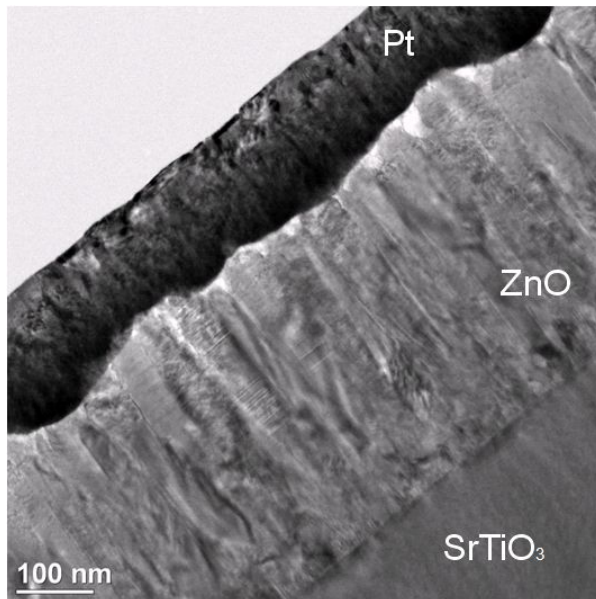


Fig .15. TEM property of ZnO/SrTiO₃ thin films

제 5 장 결론

5-1. ZnO:Ag/sapphire (0001)

본 연구에서는 일반적으로 사용되어 오던 ZnO ceramic target 대신 ZnO 분말 target을 사용하여 RF magnetron sputtering 증착법에 대하여 보고하였다. 분말 target을 사용한 ZnO:Ag/sapphire 박막의 EDX 분석을 한 결과 같은 양의 Ag를 혼합하여 만든 target 일지라도 sintering target을 사용한 박막에 비하여 도핑되는 Ag의 wt %양이 거의 비슷하게 측정 되었다. 또한 기판위에 증착한 ZnO:Ag/sapphire 박막의 구조 및 광학적 특성을 분석 하였다. 증착한 박막은 pure한 ZnO에서 나타나는 UV 영역에서의 발광과 달리 RTA 조건에 따라 가시광 영역에서 PL 특성을 나타 내었으며 intensity 또한 증가하였다.

5-2. ZnO/SrTiO₃ (001)

Wurtzite hexagonal ZnO 박막은 페로브스카이트 cubic SrTiO₃(001) 기판 위에 epitaxially하게 증착 되었다. 본 연구에서 ZnO가 columnar growth를 하는 조건을 확인 하였으며 이는 표면의 확산과 박막이 증착되는 증착률의 상호 작용에 의한 것임을 알 수 있었다. ZnO/SrTiO₃ 박막은 1×10^{-2} torr에서 증착된 박막이 3×10^{-2} torr에서 증착된 박막보다 결정성이 좋았다. 하지만 3×10^{-2} torr 제조된 나노구조체 개개의 columnar의 결정성은 뛰어나다. ZnO의 나노 구조물은 양자크기 효과를 통해 임계전압을 낮추고 발광 소자에 응용 시 박막에 비해 고효율의 발광효과를 얻을 수 있다는 장점을 갖추고 있으므로 columnar의 구조를 갖는 ZnO 박막의 증착 조건의 개발이 가능하다.

참고 문헌

- [1] S.B Orlinskii, J. Schmidt, P.G. Baranov, D. M. Hofman, C. Demwillo Donega, A. Meijerink, "Probing the Wave Function of Shallow Li and Na Donors in ZnO nanoparticles", Phys. Rec. Lett, Vol. 92, No. 4, P. 7603, 2004.
- [2] S. Uthanna, T. K. Subramanyam, Naidu Srininasulu, G. Mohan Rao, " Structure- Composition-Property dependence in reactive magnetron sputtered ZnO thin films", Opt. Materm Vol. 10, No. 4, p. 461, 2002.
- [3] 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 Communications, Vol. 101, No.9, p. 643, 1997.
- [4] M.B. Assouar, F. Benedic, O. Elmazria, M. Belamahi, R. Jimenez Rioboo, P. Alnot, "MPACVD diamond films for surface acoustic wave filters", Diamond Relat. mater., Vol. 10, No- 3-7, p. 681, 2001.
- [5] R.F. Service, Science, Vol. 276, p.895, 1997.
- [6] Kawasaki, A. Ohtomo, I. Ohkubo, H. Koinuma, Z. K. Tang, P. Yu, G.K.L. Wong, B.P. Zhang, and Y. Segawa, Materials Science & Engineering B, Vol. 56, p. 239, 1998.
- [8] Y. R Ryu, S. Zhu D.C. Look, J.m. Wrobel, H.M. Jeog and H.W. White Journal of Crystal Growth, Vol. 216, pp. 330-334, 2000.
- [9] T. Aoki and Y. Hananka, Applied Physis Letters, Vol. 76, No. 11, p.3257, 2000.
- [10] J. C. Simpson, J. F. Cordaro, Journal of Applied Physics, Vol 81, No. 9, p 6357, 1997
- [11] W. Gope;, Journal of Vacuum Science Technology, Vol 63, p. 1781, 1988
- [12] H.j.Egehaaf and D. Oelkrugm Journal of crystal Growth, 161, p. 190, 1996
- [13] H. Hosono, "Recent progress in transparent oxide semiconductors: Materials and device application" Thin Solid Films 515, (2007) 6000
- [14] C.H. Park, S. b. Zhang, and S. h. Wei, Phys. Rev., Vol. B66, P. 073202, 2002
- [15] P. A. Cox, Transition Metal Oxides (Clarendon, Oxford, 1992)
- [16] Gonf et al, J. Solid State. 90, 320(1991)

- [17] K. Nassua and A.E. Miller, *Journal of Crystal Growth* 91, 373 (1988).
- [18] M.H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Q. Yan, Y.Y Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, P. D. Yang, *Science* 292, pp.1897, 2001.
- [19] S. H. Seo, H. C. Kang, D. Y. Noh, Y. Yamada, K. Wasa, *Appl. Phys. Lett.* 84, 3133 (2004).
- [20] B. O' Regan, M. Gratzel, *Nature* 353, pp.737, 1991
- [21] L. Vayssieres, *Adv Mater.* 15, pp.464, 2003
- [22] J. Qiu, X. Li, W. He, S. J. park, H. K. Kim, Y. H. Hwang, J.J. Lee, Y. D. Kim, *Nanotechnol.* 20, pp.155603, 2009
- [23] Jianguo Lu, Yinzhu Zhangm ZhiZhen Ye, Lei Wang, Binghui Zhao, Jinhyun Huang, "p-type ZnO films deposited by DC reactive magetron sputtering at different ammonia concentrations.", *meteroal lett*, Vol. 57, No. 22-23, p. 3311, 2003
- [24] A. V. singhm R. M. Mehra A. Wakahara, and A. Yoshda, "p-type conduction in codoped ZnO thin films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 93, P. 396, 2003.

감사의 글

제가 졸업 할 수 있도록 도와주신 모든 분 들게 감사합니다. 학부생 시절부터 지도 해주신 강현철 교수님께 정말 감사 하다는 말씀을 드리고 싶습니다. 사고도 많이 쳤고 부족한 점도 많았던 저를 지도해 주신 점 감사하게 생각 합니다. 또한 저를 좋게 봐 주시고 격려해 주신 이현규 교수님 이은구 교수님, 양권승 교수님, 이종국 교수님, 박진성 교수님, 신동찬 교수님께 감사하다는 말씀을 전해 드리고 싶습니다.

석사 생활을 하면서 후회되는 점이 많습니다. 하지만 이미 시간은 지나갔고 후회해도 돌아오지 않을 시간입니다. 많이 부족한 저를 따르고 도와준 후배 은지, 무성이, 광현이, 지현이 그리고 늦게 실험실에 들어와서 이야기는 많이 나눠 보진 못했지만 수진이 에게도 고맙다는 말을 전합니다. 그리고 제가 이렇게 졸업 할 수 있도록 도와준 신영이와 주현이에게 정말 고마웠다고 말하고 싶습니다. 그리고 제가 투덜 거리고 짜증 낼 때마다 웃으면서 받아준 동기 인하, 무렬이에게 고맙습니다. 학사 4년 동안 제 주위에서 힘들고 지칠 때, 기쁠 때, 행복할 때 마다 옆에서 격려 해 주고 제가 이 자리에 있게 해준 정말 좋은 친구들아 사랑한다. 마지막으로 제가 항상 실수하고 실수해도 논문을 쓸 수 있게 배려 해 주신 삼양컴텍 연구소 직원 여러분께 참 고맙습니다. 더욱 열심히 하는 연구원 안병곤이 되도록 노력 하겠습니다.

제가 학사 4년과 석사 2년을 하는 동안 뒤에서 지켜봐 주신 해주신 부모님, 형과 여동생에게 고맙습니다. 앞으로 발전하는 안병곤이 되도록 노력 하겠습니다. 모두들 감사합니다.