

# Graphoepitaxy법을 이용한 ZnO 결정성장에 관한 연구

김광희\*, 최석철\*, 이태훈\*, 정진우\*, 박승환\*, 정명훈\*, 양민\*\*, 장지호\*\*

\*한국해양대학교 반도체물리전공 대학원

\*\*한국해양대학교 반도체물리전공 교수

## A study on the graphoepitaxy of ZnO crystals

K. H. Kim\*, S. C. Choi\*, T. H. Lee\*, J. W. Jung\*, S. H. Park\*, M. H. Jung\*, M. Yang\*\*,  
J. H. Chang\*\*

\*Major of Semiconductor Physics Graduate school, KMU.

\*\*Major of Semiconductor Physics Professor, KMU.

**요약:** 격자구조를 형성시킨 Si 기판상에 ZnO 박막을 graphoepitaxy 법으로 형성시켜 광학적, 구조적 특성을 평가하였다. 먼저 Si(100) 기판상에 노광 작업 (photolithography) 을 이용하여 요철 구조를 형성 시켰다. 제작된 요철구조 위에 열증착 법으로 Zn를 증착 시킨 후, 이를 산화 시켜서 ZnO 박막을 형성 시켰다. 또한 열처리에 의한 결정성의 변화를 관찰하기 위하여 700~800 °C 에서 열처리를 하였다. 제작된 시료는 X선 회절법으로 ZnO 결정이 성장 되었음을 알 수 있었고, Atomic Force Microscopy (AFM)으로 표면을 관찰한 결과 직육면체 형상의 ZnO결정이 관찰되었고, Photoluminescence (PL) 을 이용하여 양호한 결정성을 가지고 있음을 알 수 있었다.

**핵심용어:** Graphoepitaxy, ZnO, 격자 구조, 열처리

**ABSTRACT:** The feasibility of graphoepitaxial growth of compound semiconductors has been studied. Two kinds of substrates were prepared; one is flat substrate, the other is a periodic structured substrate. ZnO crystals were formed on both substrates by thermal evaporation of elemental Zn and natural oxidation. Thermal treatment was performed to form large single crystal domains. X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), and photoluminescence (PL) were used to characterize the samples. It is found that the periodic structure has strong influence on the size of single crystal domains in terms of the restriction of surface migration length. Also, the periodic structure affects the crystallographic orientations, since both sidewall and bottom give an influence to the orientation of single crystal domains. From PL, remarkable improvement of crystallinity is observed in terms of PL linewidth. However, in the case of periodic structured substrate, interdiffusion of impurity from the substrate is enhanced due to broad surface area.

**KEY WORDS:** Graphoepitaxy, ZnO, Grating, Annealing

### 1. 서 론

정보 통신 기술의 빠른 발달은 고속, 광대역, 신기능 소자 개발의 중요성을 증가시켜, 소자 개발을 위한 결정 성장, 공정 개발, 평가 기술 등의 분야에 혁신적 기술 개발을 요구하고 있다. 이 중에서 박막 결정 형성 기술은 각기 다른 역할을 하는 다층 구조를 형성시켜 소자를 구성하는 기술로 신기능 소자 개발을 위한 핵심 기술이다. 박막을 형성시키기 위한 방법으로는 증착법 (Evaporation),

스퍼터법 (Sputter), 에피택시법 (Epitaxy)[1][2][3] 등이 있으나, 그 중에서 에피택시법이 가장 결정성이 양호한 박막을 얻을 수 있는 방법으로 알려져 있다. 그러나 에피택시법은 격자정수의 부정합 (lattice mismatch), 열팽창 계수의 부정합 (thermal expansion coefficient mismatch), 전자가의 부정합 (heterovalency), 결정구조의 부정합 (crystallography) 등의 물리적 성질의 불일치로 인하여 기판의 선택에 여러 가지 제약을 받게 되는 한계가 존재한다. 이러한 한계를 극복하기 위해서 완화층 (buffer layer) 성장법 [4], 횡방향 성장법 (epitaxial lateral overgrowth법:ELO)[5], Graphoepitaxy [6][7][8][9][10][11]

\*E-mail : khkim@bada.hhu.ac.kr 051)404-4783

등 여러 가지 시도가 있었다. 여기서 버퍼층 성장은 기판과 박막 사이의 불일치를 완충 시킬 수 있는 층을 도입하는 방법이지만 기판과 박막 사이에 큰 불일치가 존재하는 경우 이를 완화하는데 한계가 있으며, 또한 횡방향 성장법도 기판의 영향을 완전히 배제하기 어렵다는 점 때문에, 박막 결정을 형성하는데 있어서 보완책 일 뿐 궁극적인 해결책이 될 수 있는 것이 아니다.

Graphoepitaxy는 주기적인 구조를 가지는 기판을 제작하여 그 위에 결정 성장을 시도하면 기판 표면에 조사된 물질이 주기적 구조의 영향을 받아 정렬된 상태의 결정립을 형성하게 되고, 이러한 결정립들이 조합되어 박막 형태의 결정을 성장할 수 있게 하는 방법이다. 이 방법에서는 결정성장 과정에서 기판의 물리상수에 의한 영향은 배제 되므로 기판의 제약이 없는 결정성장이 가능하며, 따라서 아직까지 구현되지 않은 초대구경 기판을 이용한 소자개발에 응용이 가능할 것으로 기대되는 성장 방법이다. 하지만 아직까지 화합물 반도체의 박막 결정성장에 이러한 방법을 적용한 연구가 거의 없어, 그 가능성 및 문제점에 대해 구체적인 연구가 필요한 시점이다.

본 논문에서는 Graphoepitaxy 에 의한 화합물 반도체 결정 성장의 가능성을 조사하기 위하여 ZnO 를 이용하였다. ZnO 는 저온에서 3.44 eV의 넓은 밴드갭을 가지며, 60 meV 의 큰 엑시톤 결합 에너지를 가지는 점이 특징으로 알려져 있는 물질이다. 이러한 ZnO는 압전소자 (piezoelectric transducer), 바리스터 (varistor), 태양전지 (solar-battery), 발광다이오드 (LED), 가스검지기 (gas sensor) 등[12][13] 넓은 응용 분야를 가져 응용이 기대되는 산화물 반도체 이다[14]. 하지만 저결함 고품질의 기판 제작이 어려워 흔히 물리상수의 부정합이 큰 기판을 이용한 결정성장법이 주로 연구에 이용되고 있다. 따라서 Graphoepitaxy에 의한 결정성장이 가능할 경우 이를 응용한 다양한 연구가 가능할 것으로 판단된다. 본 연구에서는 Si 기판을 이용하여 주기적 구조가 형성된 기판을 제작하였고, 그 위에 ZnO를 형성시켜 구조적, 광학적 특성을 여러 가지 방법을 통해서 고찰해 보았다.

## 2. 실험

본 실험에 사용한 Si(100) 기판은 유기세척 (아세톤5분, 메탄올 5분, DI Water) 을 한 후에 불산 처리 (불산 30초 → DI Water 30초를 각각 3회)를 하여 준비하였다. 그리고 PR (Photo resister) 도포 및 노광 (photolithography) 작업을 하고, KOH용액으로 30분 동안 식각 (etching) 작업을 하여 요철 구조를 형성 시켰다. 요철 구조가 형성된 기판을 이용한 경우와 불산 처리까지만 진행한 평탄한 기판을 비교를 위하여 동시에 실험을

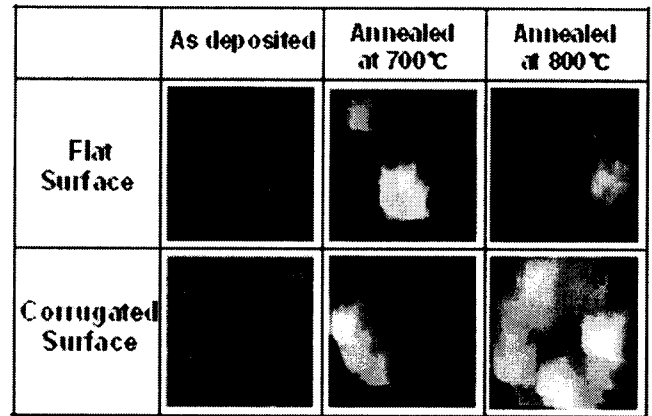


Fig. 1 AFM images of ZnO grown on flat and corrugated substrates. (a) - (c) are flat substrates (a) as deposited film, (b) annealed at 700 °C, and (c) annealed at 800 °C. (d) - (f) are corrugated substrates, (d) as deposited film, (e) annealed at 700 °C, and (f) annealed at 800 °C.

진행하였다. Zn는 열증착법[1]으로 3000 Å 두께의 Zn를 증착 시켰다. 증착된 시료는 700~800 °C 에서 2시간 동안 H<sub>2</sub>O 분위기에서 열처리를 해주었다. 이런 방법으로 제작된 시료는 X선 회절법을 이용해서 결정구조를 관찰하였고, 표면의 변화를 관찰하기 위해서 원자간력 현미경 (Atomic Force Microscopy)을 이용하였고, 시료의 광학적 특성을 관찰하기 위해서 광여기발광 분광법 (Photoluminescence; PL)을 이용하였다. PL은 저온에서 He-Cd (325 nm) 레이저를 이용하여 측정하였고 광 출력은 10 mW 이었다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 평탄한 기판과 격자 (grating) 구조를 형성시킨 기판 위에 열증착법을 이용하여 Zn 증착 후 열처리를 한 시료의 표면을 AFM으로 관찰한 결과이다. 그림 1의 (a), (d)는 열처리 하지 않은 시료, (b), (e)는 700 °C, (c), (f)는 800 °C 에서 열처리 실시한 시료의 표면이다.

먼저 평탄한 기판의 경우 증착 직후의 표면 거칠기가 7.4 nm 정도였으나, 700 °C 에서 열처리 후 21.8 nm로 증가하였고, 800 °C 에서 열처리 한 후에 7.5 nm로 다시 감소되었다. 또한 700 °C 와 800 °C 에서 열처리한 시료의 경우는 표면에 평균 1 μm x 1 μm 정도의 크기를 갖는 결정립이 형성되어 있음이 발견 되었다.

격자구조 (Grating 구조)를 갖는 기판의 경우에는 AFM 관찰 시 격자구조의 바닥을 기준으로 관찰하였다. 이 결과에서도 평탄한 기판을 사용한 경우와 동일하게 700 °C, 800 °C 에서 열처리한 시료에서 결정립 모양이

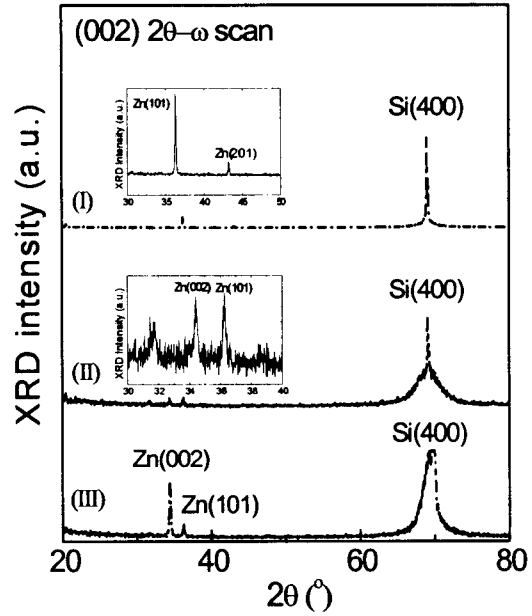
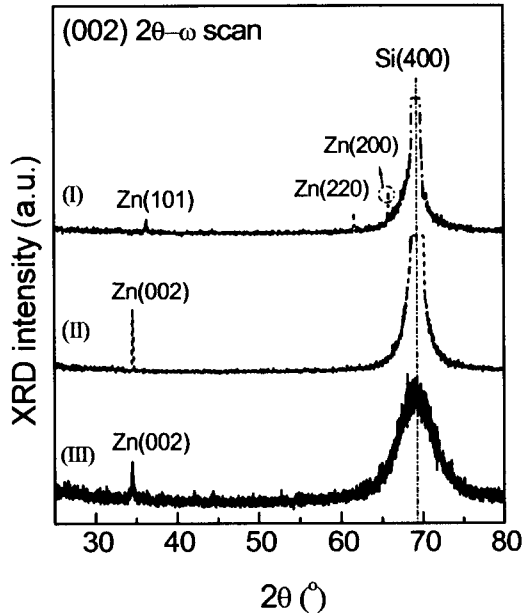


Fig. 2 (a) XRD results of ZnO grown on flat and corrugated substrates. (I) as deposited, (II) annealed at 700 °C, (III) annealed at 800 °C

Fig. 2 (b) XRD results of ZnO grown on corrugated substrates. (I) As deposited, (II) annealed at 700 °C, (III) annealed at 800 °C

발견 되었다. 또한 열처리 온도에 따른 표면 거칠기의 변화는, 평탄한 기판과 동일한 경향을 보였다. 열처리 하지 않은 경우 0.78 nm 에서, 700 °C 에서 열처리 한 경우 24.3 nm로 증가하였고, 800 °C 에서 열처리한 후 30.6 nm로 더욱 증가하였다. 하지만 이 경우 평탄한 기판의 경우와는 다르게 그림 1에 보인 것 같이 결정립 크기의 증가가 관찰되었다.

평탄한 기판에서, 700 °C 에서 열처리한 후 표면의 거칠기가 증가한 것은 낮은 온도로 인하여 재결정화가 충분히 진행되지 못한 결과로 예상된다. 이러한 예측은 열처리 온도가 800 °C 로 증가함에 따라 표면의 거칠기가 감소하는 결과가 이러한 판단을 뒷받침 하고 있다. 하지만 격자구조가 형성된 기판의 경우에는 표면의 거칠기의 변화나 표면에서 관찰된 결정립의 크기의 변화를 설명하기 위해서 격자구조의 영향을 이해하는 것이 필요하다. 재결정화 과정은 주어진 열에너지에 의하여 표면 원자의 확산 및 증발 등의 과정을 통하여 이루어진다. 격자구조 기판에서는 재결정화가 일어날 수 있는 범위가 격자구조의 폭에 의해서 제한되기 때문에 표면 원자들이 충분한 확산 거리를 가질 수 없고, 동일한 온도에서 열처리를 하여도 평탄한 기판 보다 큰 표면의 거칠기를 가지게 된다고 생각한다.

그림 2 (a)는 평탄한 기판의 (I) 열처리 전, (II) 700 °C, (III) 800 °C 열처리 후 각각 측정된 X선 회절 측정

결과이며, 그림 2(b)는 격자 구조를 형성시킨 기판의 (I) 열처리 전, (II) 700 °C, (III) 800 °C 열처리 후의 X선 회절 측정 결과이다.

먼저 그림 2 (a)에서 보인 평탄한 기판의 경우에는 열처리 전 매우 약한 상대 강도를 갖는 ZnO의 (002), (220), (101) 피크만이 관찰되었다. 그러나 열처리 후 강한 ZnO (002) 피크가 관찰된 점으로부터 결정립들이 기판면과 수직 방향으로 정렬 되기 시작하고 피크의 상대강도도 증가하였음을 알 수 있다. 이는 열처리 전에는 증착된 Zn가 자연 산화되어 비교적 불규칙적으로 정렬된 ZnO 결정립을 형성하고 있었으나 열처리에 의하여 재결정화가 진행되면 AFM 결과에서 보였듯이 결정립의 크기뿐 아니라 결정립의 정렬 정도도 개선되었음을 나타내는 결과로 판단된다.

그러나 그림 2 (b)의 결과로부터 열처리 전후의 회절 결과를 비교해보면 ZnO (002) 피크의 상대강도가 증가한 점은 그림 2.(a)의 결과와 동일하나 (002) 회절 피크뿐만 아니라 (101) 회절 피크도 모든 시료에서 관찰되었다. 또한 (101) 피크의 회절 강도는 열처리 전이 제일 강했고 열처리에 의해서 강도가 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 기판의 격자구조의 영향으로 생각된다. 즉 Zn의 증착 및 자연 산화 과정에서 격자의 측면이 ZnO 결정립을 일정한 방향으로 정렬시키는 효과를 갖게 되어, 열처리 전 시료의 X선 회절 측정 시 (101) 피크가 강하게 관

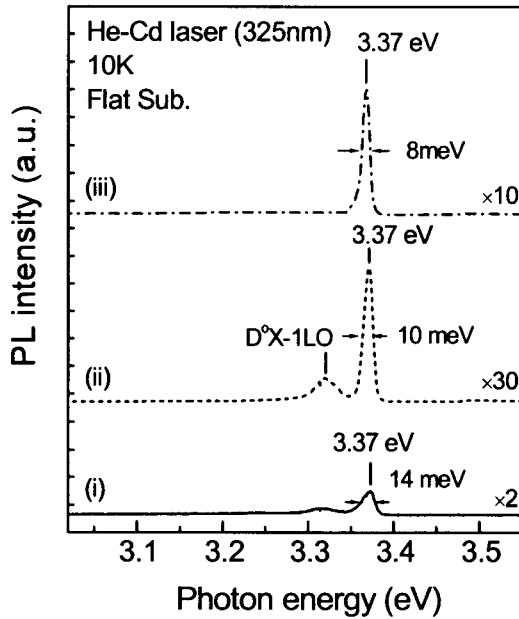


Fig. 3 (a) PL spectra of ZnO grown on flat substrate. (i) as deposited, (ii) annealed at 700 °C, (iii) annealed at 800 °C.

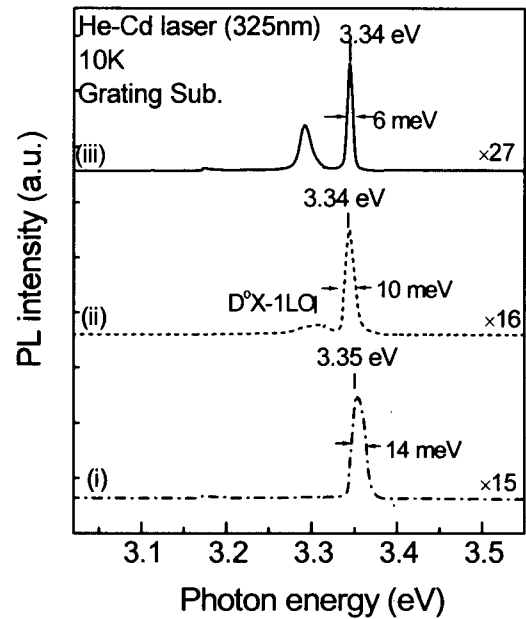


Fig. 3 (b) PL spectra of ZnO grown on corrugate substrates. (i) as deposited, (ii) annealed at 700 °C, (iii) annealed at 800 °C

찰 되지만 열처리가 진행되면서 격자구조의 바닥면의 영향이 증대하여 바닥면에 수직인 방향으로 배열되는 결정립이 증가함으로 (002) 피크의 회절 강도는 증가하지만 (101) 피크의 회절 강도는 줄어드는 것으로 관찰된 것으로 판단된다. 열처리 전 (101) 회절 피크가 강하게 관찰되는 이유에 대해서는 격자구조가 기판면(격자의 바닥면)과 이루는 각도 등 여러 가지 요인에 의한 것으로 생각되나 보다 자세한 연구가 필요하고 하겠다.

그림 3 (a) 는 평탄한 기판 위에 제작한 시료들의 PL 측정 결과이다. (i) 열처리 전, (ii) 700 °C 열처리 후, (iii) 800 °C 열처리 후 측정된 결과로 측정 시 He-Cd laser (325 nm)를 이용하여 10K에서 실시하였다. 또한 그림 3.(b)는 격자구조 기판상에 제작한 시료의 PL 결과로서, (i) 열처리 전, (ii) 700 °C 열처리 후, (iii) 800 °C 열처리 후 측정된 결과이다.

먼저 그림 3 (a)에 대해 설명하면, (i) 열처리 전 시료는 Zn를 증착하여 단순히 자연 산화 시키는 방법으로 형성시킨 시료임에도 불구하고, 3.375 eV에서 발광이 관찰되었다. 이러한 결과는 자연적으로 형성된 결정립에는 결함이 발생하지 않기 때문에 발광 강도는 약하지만 가장 금지대 폭에 가까운 에너지 준위에서의 발광이 관찰된 것으로 보인다. 또한 3.3 eV에서 관찰된 피크는 LO포논 replica (longitudinal optical phonon replica) [15][16][17] 피크로 판단된다. 각 시료의 반치폭은 열처리

후 지속적으로 감소하는 경향을 보였는데, 이는 앞서 설명한 대로 열처리에 의해서 결정성이 향상 되는 것을 반영한 결과로 생각된다. 이러한 결정성의 향상은 발광강도의 증가의 형태로 가장 분명하게 관찰 된다. 하지만 본 실험의 경우에 증착된 Zn의 두께가 300 nm 정도로 얇고, 열처리 중 재증발 등의 영향도 고려하여야 하므로, 발광강도 보다는 오히려 반치폭을 기준으로 결정성의 변화를 고찰하는 것이 타당하다고 생각한다.

그림 3 (b)는 격자구조 위에 제작한 ZnO 시료의 PL 측정 결과이다. ZnO의 peak값이 3.34 ~ 3.37 eV 범위에 걸쳐서 관찰되었으며, 반치폭은 열처리 온도의 증가에 따라 800 °C 에서 6 meV까지 감소하였다. 여기서도 700 °C, 800 °C의 시료의 경우 3.3 eV에서 LO포논 replica에 의한 피크가 관찰되었다. 이 경우에도 반치폭을 중심으로 결정성의 변화를 고찰하면, 열처리에 의해서 반치폭이 지속적으로 감소하는 점으로부터 결정성도 향상되고 있음을 알 수 있다. 하지만 발광강도는 오히려 감소하고 있다. 이는 레이저를 이용한 경우 국소 영역의 광여기의 경우 관찰하고 있는 영역 내에 포함되는 ZnO 결정립의 부피가 감소하는 효과 때문이 아닐까 생각한다. 또한 발광 피크의 위치가 평탄한 기판과 비교해서 20 ~ 30 meV 낮은 에너지에서 관찰되는 이유로는, 기판면과 접하고 있는 면적이 증가하면서 기판으로부터 불순물 확산 등의 영향이 증가하는 결과로 보인다.

본 연구에서는 위에 설명한 결과를 바탕으로, 결정립의 크기를 증가시키기 위해서는 확산거리를 제한해 주는 것이 필요하므로 격자구조와 같은 표면 구조를 사용하는 점이 유리하나, 격자구조를 형성시키면 측면과 바닥면에서의 결정립이 서로 다른 배향성을 갖게 되므로 각 면이 이루는 각도 등 격자구조의 형태를 정확하게 선택할 필요가 있다는 점을 알았다. 또한 광학적 평가에서는 기판면과의 접촉 면적이 증가할수록 기판으로부터의 불순물 확산 등의 영향을 받게 되므로 이를 배제시킬 필요가 있음을 알 수 있었다. 결론적으로 본 연구로부터 적절한 격자구조의 선택과 열처리 등의 방법을 통하여 화합물 반도체의 Graphoepitaxy 법에 의한 결정형성이 가능할 것이라는 결론을 얻을 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구는 Graphoepitaxy법을 이용한 화합물 반도체 박막 형성의 가능성을 조사하기 위하여, Si 기판상의 격자구조를 제작하고, 그 위에 Zn를 증착 한 후, 이를 자연산화시켜 ZnO 박막을 형성시키고 이를 열처리한 후, 결정성의 변화를 관찰하였다. 먼저 AFM 사진으로 본 표면은 700 - 800 °C 의 범위에서 열처리를 할 경우 재결정화 과정을 통하여 결정립 구조를 형성하는 것이 관찰되었고 격자구조를 갖는 기판의 경우에 보다 큰 결정립을 얻을 수 있었다. 또한 XRD를 통해서 이러한 결정이 ZnO 인 것을 확인하였고, 격자구조의 기판을 사용하는 경우에 격자구조의 측면과 바닥면의 영향에 의해 서로 다른 정렬 방향을 가지는 결정립이 존재하게 되는 것을 알았다. 광학적 특성을 비교한 PL 결과에서는 열처리 온도가 상승함에 따라 반치폭이 감소하여 결정성이 향상되는 것으로 판단되었다. 하지만 이 경우에도 격자구조의 기판을 사용한 경우에 넓은 표면적을 갖게 되어 불순물 확산 등의 영향을 받게 되는 것을 알 수 있었다. 결론적으로 적절한 격자구조의 설계 및 최적의 성장 방법도출을 통해 매우 간단한 방법으로도 비정질 기판상에 비교적 양질의 화합물 반도체 박막을 형성 시킬 수 있다는 결론을 얻을 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

[1] T. Mitsuyu, S. One and K. Wasa, Jan. J. Appl. Phys. 20, 99, 1981.  
 [2] B. J. Kim and N-H Cho, J. Korean Ceramic Soc. 34, 1227, 1997.  
 [3] H. J. Ko, S. K. Hong, Yefen Chen, Takafumi Yao. Thin Solid films 409, 153, 2002.

[4] Isao Kidoguchi, Akihiko Ishibashi, Gaku Sunahara et al. Appl. Phys. Lett. 76, 5, 2000.  
 [5] J. Grandal, M. A. Sanchez-Garcia. Journal of crystal Growth 278, 2005.  
 [6] M. W. Geis, B-Y. Tsaur, and D. C. Flanders. Appl. Phys. Lett. 41, 16, 1982.  
 [7] In-seop Jung. Bull of the Korean List. of Metals 3, 3, 1990.  
 [8] Keiko Kushida ,Hirshi Takeuchi, Toshio Kobayashi. Appl. Phys. Lett. 48, 12, 1986.  
 [9] Kenji Nomura, Hiromichi Ohta, Akihiro Takagi, Toshio Kamiya, Masahiro Hirano .Nature. 432, 25, 2004.  
 [10] G. Shimaoka and G. Komoriya. J. Vacuum Sci and Tech. 7. 1, 1969.  
 [11] M. W. Geis, D. C. Flanders, Hery I. Smith. J. Vacuum Sci and Tech . 16. 6, 1979.  
 [12] Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong, and H. W. White, J.C.G, 216. 330, 2000.  
 [13] T. Aoki and Y. Hatanaka, Appl. Phys. Lett. 76. 3257, 2000.  
 [14] Yasuhiro Igasaki and Hiromi Saito, J. Appl. Phys. 69. 191, 1991.  
 [15] Gyu-chul Yi, and Hyun M. Jang, J. Mater. Res. 16. 5, 2001.  
 [16] Jongmin Lim, Kyoungchul Shin, Hyoun Woo Kim, Chongmu Lee, Mater Science and Engineering B107, 301-304, 2004.  
 [17] Aishi Yamamoto, Kensuke Miyajima, and Takenari Goto, Hang Ju Ko and Takafumi Yao. J. Appl. Phys., 90, 10, 2001.

원고접수일 : 2005년 12월 20일

원고채택일 : 2006년 1월 6일

