

Ampoule-tube 법으로 P와 As을 도핑한 ZnO/Sapphire 박막의 미세구조와 전기적 특성

유인성, 진은미, 소병문*, 박춘배
원광대학교 전기전자 및 정보공학부, 익산국립대학*

The Microstructures and Electrical Properties of ZnO/Sapphire Thin Films Doped by P and As based on Ampouele-tube Method

In-Sung Yoo, Eun-Mi Jin, Byung-Moon So*, Choon-Bae Park
Wonkwang Univ. School of Electrical Electronic and Information Engineering, Iksan National Coll.*

Abstract : To investigate the ZnO thin films which are interested in the next generation of short wavelength LEDs and Lasers, the ZnO thin films were deposited by RF magnetron sputtering system. At sputtering process of ZnO thin films, substrate temperature, work pressure respectively is 100°C and 15 mTorr, and the purity of target is ZnO 5N. The ZnO thin films were in-situ annealed at 600°C, 800°C in O₂ atmosphere. Phosphorus (P) and arsenic (As) were diffused into ZnO thin films sputtered by RF magnetron sputtering system in ampoule tube which was below 5×10⁻⁷ Torr. The dopant sources of phosphorus and arsenic were Zn₃P₂ and ZnAs₂. Those diffusion was perform at 650°C during 3hr. We confirmed that p-type properties of ZnO thin films were concerned with dopant sources rather than diffusion temperature.

Key Words : ZnO thin films, RF magnetron sputtering, Diffusion, Ampouele-tube

1. 서 론

ZnO는 II-VI족 직접 천이형 화합물 반도체로서 GaN와 같은 육방정계 울자이트(Wurztite) 결정구조이며, 상온에서 3.37eV의 wide band gap을 가지고 있다. 현재 단파장 영역의 LED나 LD에 널리 사용되고 있는 GaN과 구조적으로나 광학적으로 비슷한 특성을 가지고 있어, 보다 안정적이고 경제적으로 저렴한 ZnO 기반의 UV 단파장 LED 개발에 대한 연구가 최근 활발히 이루어지고 있다[1]. ZnO는 이러한 특성 이외에도 매우 낮은 결함 밀도를 갖는 고품질의 ZnO 박막의 합성이 가능하며, ZnO의 exciton binding 에너지는 GaN (24meV)에 비해 약 2.5배가 높은 60meV로, ZnO 광소자가 실현될 경우 고효율의 광소자를 기대할 수도 있다. 또한 Zn-O 결합력이 Ga-N 결합력에 비해서 크기 때문에, 융점이 약 2000°C가 되며 이로 인한 기계적, 열적 저항력이 높아 소자로서의 신뢰성을 높일 수 있다[2-5]. ZnO계 LED와 LD의 개발에 있어서 가장 중요한 연구 과제는 스트레스가 적고 화학 양론비가 우수한 p형 ZnO 박막의 제작이다. ZnO 박막의 제작과 p형 ZnO 박막의 제작에 관한 연구는 최근 많은 연구 그룹에서 보고되고 있으나, 재현성이나 특성 부분에서 아직 많은 개선이 요구되고 있다[4,5].

본 연구에서는 고품질의 p-type ZnO 박막을 위하여 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 undoped ZnO 박막을 증착하였으며, O₂ 분위기의 in-situ annealing을 실시하여 고품질의 undoped ZnO 박막을 제조하였다. 5족 원소의 치환에 의한 p-type ZnO 박막 제조를 위하여 고진공의 ampoule-tube 안에서 P와 As의 기상 확산을 실시하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용된 ZnO 박막 시편은 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 ZnO 5N 타겟을 사용하여 약 1.6µm 두께로 증착하였다. 연구에 사용된 기판은 이전 기판의 종류에 따른 막질 연구에서 ZnO 박막 특성이 가장 우수한 Sapphire (0001) 기판을 본 연구에 사용하였다[2]. RF 스퍼터링 증착조건은 초기진공도 8.0×10⁻⁶ Torr, 작업진공도 15 mTorr 이었고, RF power는 210W로 하였으며, 분위기는 아르곤과 산소를 각각 32 sccm과 8 sccm으로 혼합 설정하였다. 이렇게 증착된 ZnO 박막에 스트레스를 줄이기 위하여 600, 800°C의 O₂ 분위기에서 2시간동안 in-situ annealing을 실시하였다. 이렇게 증착된 undoped ZnO 박막에 ampoule tube 방식의 P와 As의 기상확산을 위해 Zn₃P₂ 와 ZnAs₂를 각각 1.5g과 5.5g을 웨이퍼와 함께 ampoule 내에 삽입하고 ampoule의 진공을 고진공인 5×10⁻⁷Torr까지 유지시켰으며 산소와 수소를 이용하여 고진공을 유지한 상태에서 밀봉하였다. P와 As의 확산은 이전 연구에서 p-type ZnO를 얻은 700°C보다 50°C 낮은 650°C에서 3시간 동안 확산을 진행하였다[4].

확산공정 이후에 얻어진 ZnO 박막의 미세구조와 결정성을 분석하기 위해 X-선 회절분석과 AFM 표면분석을 사용하였으며, 전기적 특성은 van-der Pauw 구성의 Hall effect 측정으로 수행되었다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 650°C에서 3시간 확산된 ZnO 박막의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 600, 800°C의 O₂ 분위기에서 2시간

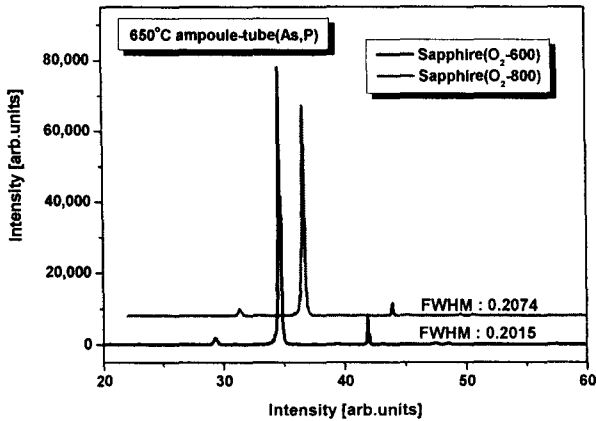


그림 1. ZnO 박막의 XRD 패턴.

동안 in-situ annealing 후 P와 As을 확산한 ZnO 박막들은 약 34.4°의 우수한 (0002) 피크를 나타내었다. 그러나 600°C의 in-situ annealing 후 확산한 ZnO 박막의 XRD 피크가 800°C의 in-situ annealing 후 확산한 ZnO 박막 보다 높게 나타내었다. 또한 ZnO 박막의 결정성의 변화를 정량적으로 비교하기 위한 FWHM 수치에서도 600°C의 in-situ annealing 후 확산한 ZnO 박막이 0.2015의 낮은 수치를 나타내었다. 이것은 확산 전 600°C에서 annealing한 ZnO 박막은 Zn의 활성화에 따른 산소 이온의 주입과 스트레스의 최소화로 인한 막질이 개선되었으나, 800°C에서 annealing한 ZnO 박막은 고온에 의하여 Zn과 O의 결합특성이 약화되어 ZnO 박막에 데미지를 준 것으로 사료된다.

그림 2는 P와 As을 확산 후 ZnO 박막의 결정성을 나타낸 AFM 3D 표면사진이다. ZnO 박막은 annealing 온도에 따라서 결정성에 큰 차이를 보였다. 600°C에서 in-situ annealing 후 확산한 ZnO 박막은 800°C에서 in-situ annealing 후 확산한 ZnO 박막보다 grain size는 증가하였으며, RMS roughness는 감소함을 보였다.

표 1은 Hall effect 측정에서 얻어진 결과를 정리한 것이다. P와 As 확산한 ZnO 박막의 홀 특성은 막질에 따라서 비저항과 캐리어 농도에는 차이를 보였으나 모든 ZnO 박막에서 n-type 특성을 나타내었다. 이것은 도펀트 소스 Zn₃P₂와 ZnAs₂은 ampoule-tube를 이용한 확산공정에서 P와 As뿐만 아니라 Zn도 ZnO 박막에 동시에 확산되어 n-type 특성을 나타낸 것으로 판단된다. 따라서 확산을 이용하여 제조하는 p-type ZnO 박막은 온도보다 확산 소스의 영향이 큰 것으로 판단되며, 추후 Zn가 없는 순수한 P와 As 소스를 이용한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

표 1. ZnO 박막의 Hall effect 의 분석.

	D.T. [650°C]	비저항 [Ωcm]	이동도 [cm ² /Vs]	캐리어 농도 [cm ⁻³]	Type
Hall	600°C	3.6766×10 ⁻²	12.363	6.51×10 ¹⁸	N
	800°C	7.7649×10 ⁻²	45.695	3.72×10 ¹⁸	N

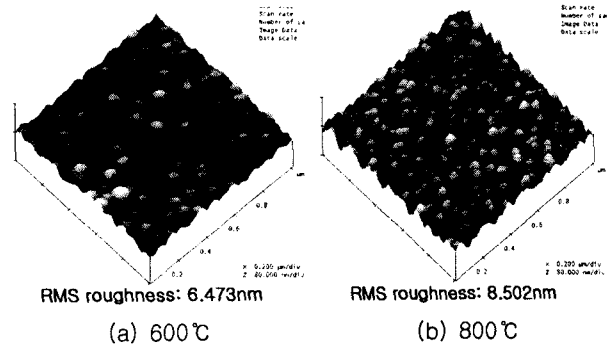


그림 2. ZnO 박막의 AFM 3D 이미지.

4. 결론

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 Sapphire 기판위에 ZnO 박막을 증착하였으며, 600, 800°C에서 O₂ 분위기의 in-situ annealing을 실시하여 고품질 undoped ZnO 박막을 제조하였다. 이렇게 제조된 undoped ZnO 박막은 ampoule-tube 방식을 이용하여 600°C에서 P와 As을 동시에 확산시켰다. 모든 ZnO 박막시편에서 우수한 (0002) 피크를 보였으나, 600°C의 in-situ annealing 후 확산한 ZnO 박막에서 높은 XRD 피크값과 0.2015의 낮은 FWHM 수치를 나타내었다. AFM 3D 표면사진 분석에서는 grain size가 증가하였고 RMS roughness는 감소함을 보였다. P와 As 확산한 ZnO 박막의 홀 특성은 막질에 따라서 비저항과 캐리어 농도에는 차이를 보였으나 모든 ZnO 박막에서 n-type 특성을 나타내었다. 이것은 도펀트 소스 Zn₃P₂와 ZnAs₂은 ampoule-tube를 이용한 확산공정에서 P와 As뿐만 아니라 Zn도 ZnO 박막에 동시에 확산되어 n-type 특성을 나타낸 것으로 판단된다. 따라서 확산을 이용하여 제조하는 p-type ZnO 박막은 온도보다 확산 소스의 영향이 큰 것으로 판단되며, 추후 Zn가 없는 순수한 P와 As 소스를 이용한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 논문은 산업자원부에서 시행하는 대학전력연구센터 육성·지원사업(1-2004-0-074-0-00)에 의해 작성되었습니다.

참고 문헌

- [1] S. L. King, J. G. E. Gardeniers, I. W. Boyd, Appl. Surface. Sci., Vol. 96-98, No. 2, p. 811, 1996.
- [2] 유인성, 소순진, 박춘배, 전기전자재료학회논문지, Vol. 19, No. 5, p. 461, 2006.
- [3] 김재홍, 이 천, 전기전자재료학회논문지, Vol. 18, No. 7, p. 652, 2005.
- [4] Soon-Jin So, Choon-Bae Park, J. Cryst. Growth, Vol. 285, No. 4, p. 606, 2005.
- [5] Y. R. Ryu, W. J. Kim, H. W. White, J. Cryst. Growth, Vol. 219, No. 4, p. 419, 2000.