

DC 마그네트론 스퍼터링법으로 제조한 ZnO:N,Al 박막의 전기적 특성에 관한 연구

유연연, 소병문*, 박춘배

원광대학교 WRISS, 전기전자및정보공학부, *국립익산대학교

Electrical properties of AZO transparent conductive oxide with substrate bias and H₂ annealing

Yan-Yan Liu, Byung-Moon So*, Choon-Bae Park

Wonkwang Univ. WRISS, School of Electrical Electronic and Information Engineering, *National Iksan Uni.

Abstract : Al, N-codoped ZnO(ZnO:N,Al) thin films were deposited on n-type Si(100) substrate at 450°C with various conditions of ambient gas(N₂:O₂) by DC magnetron sputtering method using ZnO:Al₂O₃(2wt%) as a target, and then were annealed at 500, 700, 800°C in N₂ gas for one hour. XRD patterns showed that all of the ZnO:N,Al thin films annealed at 800°C grew with two peaks, which means poor crystallinity of the thin films deposited. Hall effects in Van der Pauw configuration proved that after annealing the films deposited showed low resistivity and high carrier concentration. While the films annealed at 800°C showed low resistivity of ~10⁻²Ω cm and high carrier concentration of ~10¹⁹cm⁻³.

Key words : Al, N-codoped ZnO thin films, N₂ gas annealing, DC magnetron sputtering

1. 서 론

ZnO는 II-VI족 화합물 반도체로서 GaN와 같은 wurtzite 결정구조이며, 상온에서 3.37eV의 직접 밴드갭을 가지고 있으며, 매우 낮은 결함 밀도를 갖는 고품질의 박막의 합성이 가능하며, GaN에 비해 약 2.5배가 60meV로 높은 exciton binding energy를 가지고 있다. 또한 Zn-O의 결합력이 크기 때문에 융점이 약 2000°C로 높으며, 이로 인한 기계적 열적 저항력이 높아 광전소자로서의 신뢰성을 높일 수 있다[2]. 현재 상용화되고 있는 단파장 UV나 blue LEDs는 주로 III-V족 화합물 반도체로 제작되었지만 ZnO의 뛰어난 특성 때문에 각광을 받고 있다.

고효율 단파장 LEDs를 제작하기 위해서 고품질의 n형과 p형 ZnO박막이 필요하다. n형 dopin는 상대적 쉽는데, III족 원소(Al, Ga)를 통해서 고품질 n형 ZnO박막을 제작할 수 있다.

p형 ZnO박막에 관한 연구는 많이 보고되었는데 3대 문제점은 아직 존재한다. 첫째, 증착된 박막안에 dopant의 용해도는 낮아서 출농도는 떨어졌다. 둘째, dopant는 항상 deep acceptor level을 갖는데, 이는 p형 박막의 형성을 방해한다. 셋째, ZnO자신의 결함 Zn_i(interstitial Zn)와 Vo(oxygen vacancy) 때문에 p형을 보상할 수 있다[1]. I족(Li, K)과 V족 원소들(N, P, As)은 p형 dopant로 많이 이용되었는데 산소의 이온반경과 비슷하고 상대적인 낮은 acceptor level을 갖기 때문에 N를 이용하여 PLD, MOCVD, MBE, magnetron sputtering 법으로 p형 ZnO 박막을 증착한 경우는 많다[2]. 또한, N와 III족 원소(Al, Ga)의 codoping 방법도 보고된 바 있었다.

본 연구에서는 DC 마그네트론 스퍼터링 법으로 Al, N-codoped ZnO (ZnO:N,Al)박막을 증착하고, 그 미세구조

와 전기적 특성을 분석하였다.

2. 실험

본 연구에서는 ZnO:N,Al 박막은 n-type Si(100)기판 위에 DC 마그네트론 스퍼터링법으로 ZnO:Al₂O₃(2wt%) 타겟을 이용하여 증착되었다. 증착 분위기는 질소와 산소 가스비 1:4, 2:3, 3:2, 4:1로 변화를 주었으며, 500, 700, 800°C, N₂ 분위기에서 후열처리를 이루어졌다. ZnO:N,Al 박막의 증착조건을 표 1에 표시하였다. 실험을 하기 전에 Si wafer에 대해 아세톤(10분), 메탄올(10분), D.I water(5분)에서 초음파 세척을 실시하였다.

XRD(X-ray Diffracton)분석을 통해서 박막의 결정성을 관찰하였다. 또한, 전기적 특성을 측정하기 위해서 Hall effect measurements in Van der Pauw configuration을 이용하여 분석하였다.

표 1. ZnO:N,Al 박막 증착 및 후열처리 조건.

파라미터	공정조건
타겟	ZnO:Al(Al ₂ O ₃ , 2 wt%)
기판	n-type Si(100)
초기압력(Torr)	<10 ⁻⁶
작업압력(mTorr)	30
증착 DC power	400V×0.1A
가스 비(N ₂ :O ₂)	1:4, 2:3, 3:2, 4:1
기판온도	450°C
증착시간(hr)	3hr
pre-스퍼터링(min)	10 min
분위기	H ₂
후열 압력	10Torr
처리 온도	500, 700, 800 °C
시간	1hr

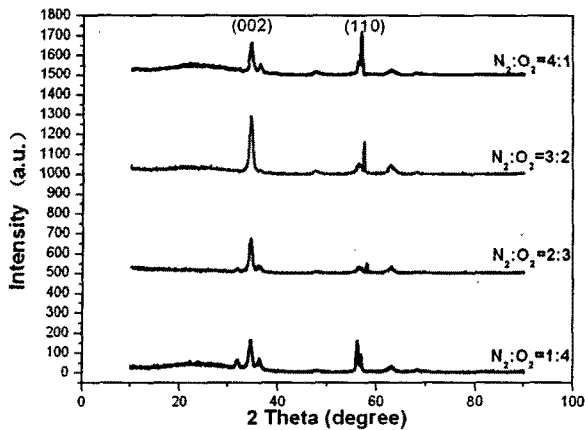


그림 1. 800°C인 후열처리 온도에 가스 비에 따른 nO:N,Al 박막의 XRD 패턴.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 가스비에 따라 증착된 ZnO:N,Al박막의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 모든 박막은 (002)방향과 (110)방향에 따라 성장하였으며, 이는 박막의 결정성이 우수하지 않은 것으로 판단된다.

표 2는 N₂:O₂=1:4일 때 후열처리 전과 후열처리 온도에 따른 ZnO:N,Al 박막의 전기적 특성을 보여주고 있다. 후열처리 후에 박막의 캐리어 농도는 증가되고 이동도는 떨어지고 비저항은 700, 800°C에서 낮은 값을 나타내고 있다. 또한 후열처리 온도가 올라가면서 비저항은 감소하고 캐리어 이동도는 증가하였다. 800°C인 후열처리 온도에 최대 캐리어 농도를 나타내고 있다.

표 3은 800°C에서 후열처리를 실시한 후에 가스 비에 따라 증착된 ZnO:N,Al 박막의 전기적 특성을 보여주고 있다. 모든 박막의 비저항은 가스 비에 관계없이 너무 작고 ~10¹⁹cm⁻³로 가장 높은 전자농도를 갖고 있는 것을 보였다. 또한, N₂ 가스가 증가함에 따라 캐리어 이동도는 감소하였다. 여기서 부호 "-"는 n-type을 의미한다.

표 2. N₂:O₂=1:4일 때 후열처리 전후 ZnO:N,Al 박막의 전기적 특성.

후열처리 온도	비저항 [Ωcm]	캐리어농도[cm^{-3}]	이동도 [cm^2/Vs]
-	42.25×10^{-2}	-4.11×10^{18}	3.59
500°C	43.33×10^{-2}	-2.38×10^{19}	0.604
700°C	6.44×10^{-2}	-1.37×10^{20}	0.705
800°C	6.22×10^{-2}	-6.14×10^{19}	1.64

표 3. 800°C 후열처리 후 가스 비에 따른 ZnO:N,Al 박막의 전기적 특성.

N ₂ :O ₂	비저항 [Ωcm]	캐리어농도[cm^{-3}]	이동도 [cm^2/Vs]
1:4	6.2×10^{-2}	-6.14×10^{19}	1.64
2:3	5.7×10^{-2}	-7.93×10^{19}	1.38
3:2	1.1×10^{-2}	-4.53×10^{19}	1.3
4:1	8.2×10^{-2}	-2.14×10^{20}	0.354

4. 결론

Al, N-codoped ZnO(ZnO:N,Al)박막은 DC 마그네트론 스퍼터링법으로 n형 Si(100) 기판 위에 ZnO:Al₂O₃(2wt%) 타겟을 이용하여 450°C에 다양한 가스 분위기(N₂:O₂)에서 증착하고, 500, 700, 800°C에서 한 시간 동안 N₂ 분위기에서 후열처리를 진행하였다. XRD 패턴 분석을 통하여 후열처리 온도는 800°C일 때 모든 박막은 두 방향에 따라서 성장되었다. 후열처리를 실시한 후에 캐리어 농도는 증가되고 이동도는 떨어지고 비저항은 700, 800°C에서 매우 낮은 값을 알 수 있다. 그리고 800°C인 후열처리 온도에 비저항은 ~10⁻² Ωcm 로 작고 전자 농도는 ~10¹⁹cm⁻³로 가장 높은 것을 확인하였다. 또한, 캐리어 이동도는 가스비의 증가에 따라 떨어졌다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청에서 지원하는 산학연협력 기업부설연구소설치지원사업의 연구결과로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] C. H. Park, S. B. Zhang, and S. H. Wei, "Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective", *Phys. Rev. B*, Vol. 66, No. 7, p. 073202, 2002.
- [2] Tamiko Ohshima, Tomoaki, Ikagami, Kenji Ebihara, Jes Asmussen and Rajk. Thareja, "Synthesis of p-type ZnO thin films using co-doping techniques based on KrF excimer laser deposition", *Thin Solid Films*, Vol. 435, No. 1-2, p. 49, 2003.