

ZnO 광소자 연구 동향



명재민
(연세대 금속공학과 조교수)



박민철
(연세대 금속공학과 대학원)



황득규
(연세대 금속공학과 대학원)

현대가 정보통신 사회로 변해가면서 전달 매체인 멀티미디어의 중요성이 점점 더 강조되고 있다. 이에 따라 각종 디스플레이 표시소자와 광 기록소자의 개발이 가속화되면서 광전자학(optoelectronics)의 발전과 함께 이러한 소자들의 재료에 대한 연구도 활발히 진행되어 왔다. 자색, 청색, 녹색, 황색, 적색 등의 전 가시광선 영역에 걸친 발광 소자와 청자색 및 청색 레이저 다이오드와 수광 소자, UV-photodectctor 소자 등은 광전자학 분야의 핵심 부품이며 현재까지 이러한 광전자 소자는 III-V 및 II-VI족의 wide band gap을 가지는 화합물 반도체를 이용하여 제작하고 있다. Wide band gap 구조를 지닌 화합물 반도체들은 우수한 광학적, 전기적 특성으로 말미암아 지난 수십 년 동안 많은 주목을 받아왔으며 그중 대표적인 것이 III-V족 화합물 반도체인 GaN이다. 1990년대 중반에 GaN를 이용한 발광 소자의 구현에 성공한 이래로 반도체 에피 박막 성장, 전기적 광학적 특성 연구가 활발히 진행되면서 급증하는 세계 광소자 시장에서 점점 더 그 중요성을 더해가고 있으며[1,2], 최근에는 디스플레이 소자와 차세대 DVD의 핵심 기술로서 청색광, 혹은 그보다 단파장의 빛을 발광할 수 있는 새로운 반도체 재료의 연구가 미국, 일본 등의 선진국을 중심으로 활발히 이루어지고 있다.

이중 GaN를 대체할 차세대 반도체 재료로서 전세계적으로 많은 주목을 받고 있는 것이 바로 ZnO이다. ZnO는 상온에서

3.37 eV의 밴드갭을 가지는 II-VI족 화합물반도체로서 기판에서의 c축 배향성이 크기 때문에 우수한 압전 특성을 나타내며 적외선에서 가시광선까지의 빛에 대한 높은 광학적 투명도를 가진다. 결정구조는 그림 1과 같이 wurtzite 구조를 가지고 성장 직후 산소공공과 Zn 침입형 원자로 인해 n형 거동을 보이며 공정 조건을 조절하거나 불순물의 첨가에 의해 넓은 범위에 걸쳐 전기 전도도의 조절이 가능하다.

ZnO는 80년대부터 가스종류에 따라 전기저항의 변화를 이용한 가스센서[3]로 이용되어 왔고 우수한 압전 특성과 열적 안정성을 이용한 SAW 소자나 음향 광학 소자[4-5] 등에 응용되어 왔으며 반도체 특성을 이용하여 ZnO/Si 이종접합 광전소자, ZnO/Bi₂O₃ 박막 배리스터, ZnO/Pt 쇼트키 다이오드 등[6,7]으로 사용되어왔다. 또한 최근에는 Mn 등의 도핑에 의한 차세대 반도체인 DMS(Diluted magnetic semiconductor)로의 응용 가능성에 대한 연구가 일본을 중심으로 활발히 이루어지는 등 그 활용범위가 매우 넓다.[8]

ZnO의 광소자로서의 응용은 이미 80년대 후반서부터 투명 전극이나 solar cell window, UV detector, phosphor, 레이저 시스템 등의 응용[9,10]으로 발전되어 왔다. 이중 각종 평판 디스플레이 소자나 박막 태양전지와 같은 소자의 구성에 있어서 투명 전극은 필수적인 요소이며 이러한 투명 전도막의 개발은 새로운 대체 에너지인 태양전지의 개발 및 상용화에도

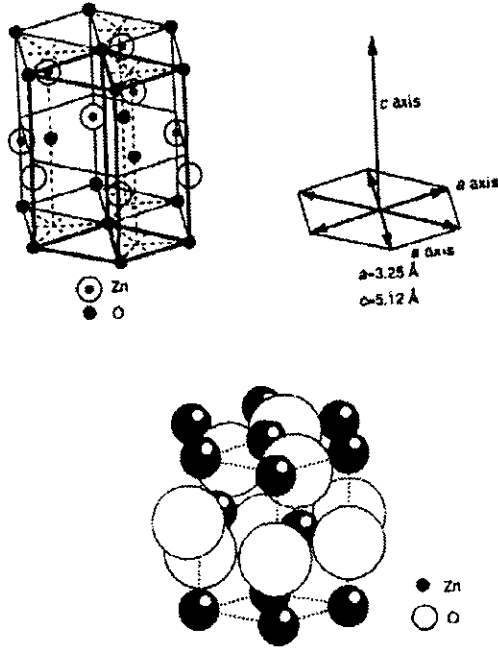


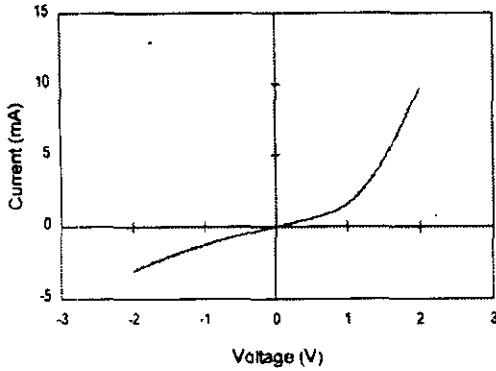
그림 1. ZnO의 결정 구조.

필수적이라 할 수 있다. 투명 전도막으로의 응용을 위해서는 낮은 비저항값($10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)과 가시광선 영역에서의 높은 광 투과율(90% 이상)을 가져야 하며, 또한 관련된 소자의 제조 공정 중에 열에 의한 특성의 변화가 적어야 한다. 지금까지 가장 널리 사용되는 투명 전도막의 재료는 ITO(indium tin oxide)로 광학적 성질과 전기적 성질이 우수하지만 원료 물질인 In의 생산단가가 높고, 수소 플라즈마에 노출되는 경우 열화로 인한 특성변화가 커다란 문제점으로 지적되고 있다. 이에 반해 ZnO는 적외선 및 가시광선 영역에서의 투명성 및 전기 전도성과 수소 플라즈마에 대한 내구성이 우수하고, 낮은 온도에서 공정이 가능하며 원료 가격이 비교적 낮아서 a-Si, CuInSe₂ 계열의 태양전지나 큰 면적의 표시 장치 등의 투명전극용 또는 window용 재료로서 ITO를 대체해왔다. 그러나 불순물이 첨가되지 않은 ZnO 박막의 경우 대기 중에 장시간 노출되었을 경우 산소의 영향으로 Zn와 O의 정량비가 변함에 따라 전기적 성질의 변화가 발생하고 고온분위기에서 안정하지 못한 단점으로 인해 아직 완전히 상용화되지는 못하고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 Al, In, Ga, B 등의 불순물 도핑에 의한 연구가 진행되어 왔고[11,12] 현재 안정된 전기적 성질을 가진 ZnO 투명 전극에 관한 상당한 연구 결과들이 보고되고 있다. 또한 우선 성장 방향을 갖는 ZnO 박막에서 solar cell의 에너지 변환 효율이 향상되므로[13] 이를 위해 sputtering, spray pyrolysis, MOCVD 등의 다양한 증착 방법도 함께 연구되어 왔다.

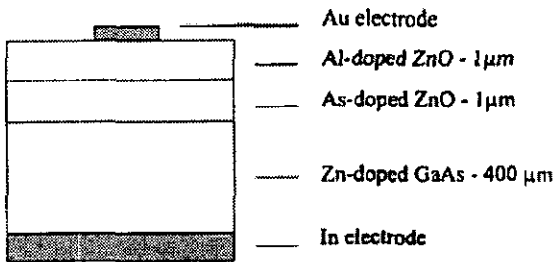
한편 ZnO의 발광소자, 레이저 다이오드로의 응용에 대한 연구는 1960년대 Wright-Patterson 공군 연구소의 Reynold 등에 의해 ZnO의 광학적 특성에 관한 연구가 이루어지면서 응용 가능성이 처음으로 예측되었으나, 본격적인 연구는 1990년대 중반 GaN을 이용한 발광 소자 제작에 성공하고 이를 실용화하면서부터 GaN와 더불어 진행되었다. 이것은 ZnO가 GaN와 결정학적, 광학적 특성이 유사하기 때문에 주목을 받은 것이기도 하지만 상대적으로 다른 wide band gap 화합물 반도체들에 비해 발광소자, 레이저 다이오드 등의 광전자 소자에 대한 연구가 늦게 이루어졌음을 뜻하는 것이다. 이는 ZnO 에피 박막 제조에 관한 기술이 미흡했기 때문으로 앞에서의 응용들(saw 소자, 투명 전극, solar cell window, 가스 센서 등)은 ZnO 다결정 박막으로도 그 활용이 가능했으나 발광소자나 레이저 소자 등의 구현을 위해서는 낮은 결합 농도를 가지고 평탄한 계면과 표면을 갖는 양질의 ZnO 단결정 에피 박막을 제조하는 것이 필수적으로 요구되기 때문이다. 최근에 MBE, MOCVD, PLD[14] 등을 이용하여 저온에서의 ZnO 에피 박막제조에 성공함으로써 이 문제에 대한 해결 방안을 찾게 되었지만 공정 조건의 미확립과 다른 재료에 비해 높은 생산 단가 등 아직도 해결해야 할 문제점들이 많이 남아 있다.

ZnO의 발광소자 구현에 있어서 또 하나의 커다란 문제점으로 제시되고 있는 것은 p형 거동을 보이는 ZnO 박막 제조가 어렵다는 점이다. ZnO는 박막 성장 직후 n형 거동을 보이기 때문에 p형 불순물 첨가시 "self-compensation" 현상이 발생하게 되며 캐리어의 농도가 불순물을 첨가하지 않았을 때에도 $\sim 10^{18}$ 정도로 높기 때문에 이러한 compensation 효과와 background concentration을 고려할 때 ZnO 박막 내에 많은 양의 불순물이 첨가되어야 하는 어려움이 있다. 그러나, ZnO가 불순물에 대한 고용도가 작기 때문에 불순물 첨가량에 한계가 있으므로 적절한 p형 불순물과 도핑 방법을 찾는 것이 필요하다. 최근 일본의 Osaka 대학에서는 dopant로서 Ga와 N을 각각 donor와 acceptor로 이용하여 co-doping을 통해 p-type ZnO 박막 제조에 성공하였고, 미국의 Missouri 대학의 경우, Pulsed Laser Ablation법을 이용하여 As doping에 의해 p-type ZnO 박막을 제조하여 그림 2와 같이 p-n 접합 다이오드 제작에 성공한 연구 사례도 있다. 그러나, 양산 가능한 소자로 구현되기에는 아직 재현성이 떨어지고 비저항과 이동도가 떨어지는 등의 문제점으로 인해 앞으로 더 많은 연구가 필요한 실정이다.[15-17]

그러나 아직 해결해야 할 문제점들이 많음에도 불구하고 ZnO가 발광소자 혹은 단 파장 영역의 레이저 소자 등의 분야에서 GaN를 대체할 차세대 재료로 주목받고 있는 것은 GaN와 비교하여 유사한 혹은 보다 우수한 물성을 지니고 있기 때문이다.[18-21] ZnO는 GaN와 유사한 결정구조와 밴드갭을



(a)



(b)

그림 2. (a) ZnO p-n junction에 대한 I-V 곡선.
(b) I-V 곡선 측정에 사용된 ZnO p-n junction의 모식도.

가지고 있으며 광학적으로도 동일한 발광 기구를 가지고 있으므로 발광 특성이 뛰어나다.

또한 wet chemical 공정을 할 수 있으며 상대적으로 낮은 증착 온도인 500°C 정도에서 증착이 가능하므로 높은 공정 온도에서 발생하는 열에 의한 손상을 줄일 수 있다. 한편 Zn와 O의 결합력이 Ga와 N의 결합력보다 강하고 표 1에서 보는 바와 같이 2000°C 정도의 높은 용점을 가지므로 고온 어닐링 과정이나 도핑, ohmic 접합 공정 시 더 안정하다. 또한 ZnO의 강도와 외부 압력에 대한 저항성이 큰 점등 기계적 성질이 우수하므로 소자 제작 시 소자의 수명을 길게 연장시킬 수 있으며 radiation damage에 대해 더 안정하므로 radiation에 의한 영향이 많은 우주 항공 산업 등에서 더 유용하게 사용될 수 있는 장점을 가지고 있다.

또한, ZnO가 가지고 있는 가장 뛰어난 특성은 상온에서 다른 화합물 반도체에 비해 높은 exciton binding energy (60meV)를 가지고 있다는 점이다.[22] 상온에서 exciton에 의한 레이징 조건을 만족하기 위해서는 exciton binding energy가 상온에서의 thermal energy (28meV)보다 큰 값을 가져야 한다. 따라서 ZnO가 다른 재료에 비해 2배 이상의 높은

표 1. ZnO 단결정의 물리적 성질들.

Crystal system	6mm (wurtzite)
Space group	P6 ₃ mc
Lattice parameter	a=3.243Å, c=5.195Å
Sublimation point	1975±25°C
Hardness	4 Mohs
Dielectric constants	$\epsilon_{11}=8.55$, $\epsilon_{33}=10.20 \times 10^{-11}$ F/m
Density	5.665×10^3 kg/m ³
Thermal expansion coefficient	$\alpha_{11}=4.0$, $\alpha_{33}=2.1(\times 10^{-6}/^\circ\text{C})$
Optical transparency	0.4-2.5 μm
Refractive index	$n_o=1.9985$, $n_e=2.1047$ (λ= 6328 Å)
Electro-optic constant	$r_{33}=2.6$, $r_{13}=1.4$ ($\times 10^{-12}$ m/V, λ=6338 Å)

exciton binding energy(GaN: 28, ZnSe: 22meV)를 가지고 있다는 것은 레이저 다이오드 분야에 응용 시 안정되고 효율의 소자를 구현 할 수 있음을 뜻한다.[23,24]

GaN를 비롯한 질화물 계의 반도체에 대한 연구는 이미 선진국을 중심으로 많은 연구가 이루어져왔으며, 이에 관련된 청자색 등의 발광소자 기술은 일본이 독보적인 기술개발로 현재의 시장을 석권하고 있다. 그 동안의 국내에서의 많은 연구에도 불구하고 이들 소자개발 기술에 대해서는 뒤떨어져 있는 상태이며 현재 발광 소자 등의 광전소자를 전량 수입하고 있는 실정이다. 따라서 이에 따른 국내의 차세대 발광 소자소재 개발기술의 원천 기술 확보가 시급하다.

그림 3과 같은 ZnO 관련 발광소자로의 응용은 향후 선진국 수준의 연구결과를 앞설 수 있는 독창적인 새로운 소재, 새로운 개념의 반도체를 제조하여 전세계적으로 집중되고 있는 청색 발광소자 연구 개발을 선도할 수 있는 기반을 마련할 수 있으며 이에 따른 청색 발광소자 제작도 가능하게 될 것이다. 청색이나 UV의 발광소자가 ZnO를 이용하여 실현될 경우, 고밀도의 정보저장과 재생을 필요로 하는 DVD 등의 정보저장소자 산업에 기술적인 혁신을 가져올 수 있다. 뿐만 아니라 기존의 청색 발광소자인 GaN를 대체할 수도 있어서 큰 파급효과가 있을 것으로 기대된다.

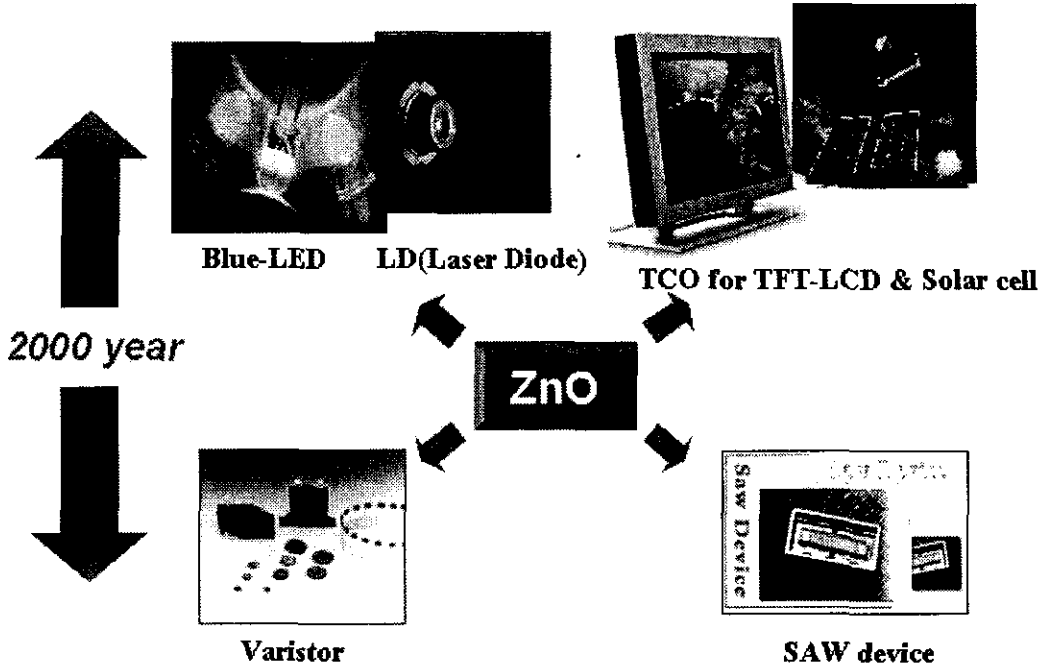


그림 3. ZnO의 응용.

나이가, ZnO를 이용한 UV나 청색발광 소자는 이외에도 고 에너지 레이저원으로 높은 단가의 여러 가지 연구장비에 응용됨으로서 광 계측, 광 화학, 생물학, 생체, 의학 등의 계측, 평가, 진단 등의 분야에도 커다란 파급효과를 미칠 것으로 기대된다.

Reference

- [1] S. Nakamura, INCS'97, Tokushima, Japan, 1997.
- [2] S. Nakamura, G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, Springer-Verlag, Berlin, 1997.
- [3] F. C. Lin, Y. Takao, Y. Shimizu, and M. Egashira, "Zinc-Oxide Varistor Gas Sensors 1.Effect of Bi₂O₃ Content on the H, 2.Sensing Properties", *J. Am. Ceramic Society*, 78, pp.2301-2306, 1995.
- [4] M. H. Francombe and S. V. Krishnaswamy, "Growth and properties of piezoelectric and ferroelectric films", *J. Vac. Sci. technol. A* 8, pp.1382-1390, 1990.
- [5] M. S. Wu, A. Azuma, T. Shiosaki, and A. Kawabata, *IEEE Trans. Ultrasonics, Ferroelectrics, Freq. Control* 36, 442, 1989.
- [6] D. L. Polla, H. Yoon, T. Tamagawa, and K. Voros, "Integration of surface micromachined ZnO sensors in n-well CMOS technology", *IEEE*, 1989.
- [7] C. S. Chen, C. T. Kuo, T. B. Wu, I. N. Lin, "Microstructures and Electrical Properties of V₂O₅-based Multicomponent ZnO Varistors Prepared by Microwave Sintering Process", *Jpn. J. Appl. Phys. Part1 - Regular Papers Short Notes & Review Paper*36, pp.1169-1175, 1997.
- [8] T. Fukumura, M. Kawasaki, "Magnetic properties of Mn-doped ZnO", *Appl. Phys. Lett.* 78, pp.958-960, 2001.
- [9] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain and C. Jagadish, "Semiconducting Transparent Thin Films", Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1995.
- [10] J. Hu, Roy G. Gordon "Textured aluminum doped zinc oxide thin-films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition", *J. Appl. phys.* 71, pp.880-890, 1992.
- [11] Y. Morinaga, K. Sakuragi, N. Fujimura, T. Ito,

"Effect of Ce doping on the growth of ZnO thin films", J. Crystal Growth, 174, pp.691-695, 1997.

- [12] M. Hiramatsu, K. Imaeda, N. Horio, M. Nawata, "Transparent conducting ZnO thin films prepared by XeCl excimer laser ablation", J. Vac. Sci. Technol. A 16(2), pp.669-673, 1998.
- [13] D. Pier and K. Mitchell, Proceedings of the 9th European Photovoltaic Solar Energy Conference, edited by W. Paiz, G. T. Wrixon, and P. Helm (Kluwer Academic, Dordrecht Netherlands), p.488, 1989
- [14] J. Narayan, K. Dovidenko, A. K. Sharma, S. Oktyabsky, "Defects and interfaces in epitaxial ZnO/ α -Al₂O₃ and AlN/ZnO/ α -Al₂O₃ heterostructures", J. Appl. Phys. 84, pp.2597-2601, 1998.
- [15] Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong, H. W. White, "Synthesis of p-type ZnO films", J. Crystal Growth, 216, pp.330-334, 2000.
- [16] M. Joseph, H. Tabata, T. Kawai, "p-Type Electrical Conduction in ZnO Thin Films by Ga and N Codoping", Jpn. J. Appl. Phys. 38, pp.1205-1207, 1999.
- [17] Y. R. Ryu, W. J. Kim and H. W. White, "Fabrication of homostructural ZnO p-n junctions", J. Crystal Growth, 219, 4, pp.419-422, 2000.
- [18] D. C. Look, "Recent advances in ZnO materials and devices", Materials Science and Engineering B80, pp.383-387, 2001.
- [19] Y. R. Ryu, S. Zhu, J. D. Budai, H. R. Chandrasekhar, P. F. Miceli, H. W. White, "Optical and structural properties of ZnO films deposited on GaAs by pulsed laser deposition", J. Appl. Phys. 88, pp.201-204, 2000.
- [20] R. F. Service, "Will UV lasers beat the blues?", Science 276, p.895, 1997.
- [21] Z. K. Tang, P. u. M. Kawasaki, A.Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, G. K. L. Wong "Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films", Appl. Phys. Lett. 72, pp.3270-3272, 1998.
- [22] A. Mang, K. Reimann and St. Rubenacke, "Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit

coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure", Solid State Commun. 94, pp251-254, 1995.

- [23] Y. Yamada, T. Mishina, Y. Masumoto, Y. Kawakami, J. Suda, Sz. Fujita and Sg. Fujita, "Time-resolved nonlinear luminescence of biexcitons in ZnSe-ZnxMg1-xSySel-y single quantum wells", Phys. Rev. B, pp.2289-2292, 1995.
- [24] Y. Masumoto and T. Kawamura, "Biexciton lasing in CuCl quantum dots", Appl. Phys. Lett. 62, pp.225-227, 1993.

저 자 약 령

성명 : 황 득 규

◆학력

2001년 2월 연세대학교 공과대학 금속공학과 졸업 (학사)
-현재 연세대학교 공과대학 금속공학과 대학원 석사과정

성명 : 박 민 철

◆학력

2000년 8월 연세대학교 공과대학 금속공학과 졸업(학사)
-현재 연세대학교 공과대학 금속공학과 대학원 석사과정

성명 : 명 재 민

◆학력

1997년 12월 University of Illinois at Urbana-Champaign 재료공학박사

◆경력

1998년-2000년 University of Illinois at Urbana-Champaign 전기전자공학과 박사후 과정
2000년-현재 연세대학교 금속공학과 조교수