

## Undoped ZnO 박막에 Ampoule-tube 방법을 이용한 P와 As의 확산과 p형 ZnO 박막의 전기적 특성

### Phosphorus and Arsenic Diffusion used by Ampoule-tube Method into Undoped ZnO Thin Films and the Electrical Properties of p-type ZnO Thin Films

소순진<sup>1,a</sup>, 왕민성<sup>2</sup>, 박춘배<sup>2</sup>  
(Soon-Jin So<sup>1,a</sup>, Min-Sung Wang<sup>2</sup>, and Choon-Bae Park<sup>2</sup>)

#### Abstract

To investigate the electrical properties of the ZnO films which are interested in the next generation of short wavelength LEDs and Lasers, our ZnO thin films were deposited by RF sputtering system. At sputtering process of ZnO thin films, substrate temperature, work pressure respectively is 300 °C and 5.2 mTorr, and the purity of target is ZnO 5N. The thickness of ZnO thin films was about 2.1 μm at SEM analysis after sputtering process. Phosphorus (P) and arsenic (As) were diffused into the undoped ZnO thin films sputtered by RF magnetron sputtering system in ampoule tube which was below 5×10<sup>-7</sup> Torr. The dopant sources of phosphorus and arsenic were Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> and ZnAs<sub>2</sub>. Those diffusion was perform at 500, 600, and 700 °C during 3 hr. We found the diffusion condition of the conductive ZnO films which had n- and p-type properties. Our ZnO thin film has not only very high carrier concentration of above 10<sup>17</sup>/cm<sup>3</sup> but also low resistivity of below 2.0×10<sup>-2</sup> Ωcm.

**Key Words** : ZnO thin films, RF sputtering, Ampoule-tube, Diffusion, p-type ZnO

#### 1. 서 론

II-VI족 화합물 반도체인 ZnO은 직접 천이형 반도체이며, 상온에서 3.37 eV의 wide band gap을 가지고 있을 뿐만 아니라, 현재 단파장 영역의 LEDs나 LDs에 널리 사용되고 있는 GaN와 구조적으로나 광학적으로 비슷한 특성을 가지고 있어 광소자 재료로서 많은 주목을 받고 있다[1-5]. ZnO는 이러한 특성 이외에도 GaN에 비해 여러 가지 장점들이 있는데 이를 정리하면 다음과 같다. ① 매우 낮은 결합 밀도를 갖는 고품질의 ZnO 박막의 합성이 가능하다. ② ZnO 박막성장에서 격자

부정합 문제를 해결할 수 있는 고품질의 ZnO 기판이 상용화되었다. ③ ZnO의 exciton binding 에너지는 GaN에 비해 약 2.5배가 높은 60 meV로, ZnO 광소자가 실현될 경우 고효율의 광소자를 기대할 수 있다. ④ Zn-O 결합이 Ga-N 결합에 비해 크기 때문에, 용점이 약 2000 °C가 되며 이로 인한 기계적 열적 저항력이 높아 소자로서의 신뢰성을 높일 수 있다[6,7].

ZnO는 일반적으로 침입형 Zn 이온(Zn<sup>2+</sup>)이나 산소 공공 이온(V<sub>O</sub><sup>2+</sup>)등과 같은 자연적인 도너 이온이 존재하여 n형 전도특성을 보인다. 그러나 자연적인 도너 이온에 비해 억셉터 이온의 낮은 doping 용해도, 결정 내에 결합과 도핑된 억셉터의 복합체 형성, 그리고 doping된 dopant의 침입형 자리에 위치함으로써 전기적인 비활성화 때문에, p형 전도특성을 갖는 ZnO 박막의 성장은 매우 어려운 문제로 알려져있다[8]. 지금까지 p형 ZnO 박막 제작을 위한 불순물 도핑 방법으로 N[9], P[10], As

1. (주)나리지\*온 옵토디바이스사업부  
(전북 익산시 어양동 513-37)  
2. 원광대학교 전기전자 및 정보공학부  
a. Corresponding Author : soonjin@knowledge-on.com  
접수일자 : 2005. 7. 12  
1차 심사 : 2005. 8. 23  
심사완료 : 2005. 9. 7

[6,7]과 같은 5족 원소를 ZnO 결정 내에서 산소 자리에 치환시킴으로써 억셉터 역할을 할 수 있도록 하는 방법과 억셉터 도핑 농도를 높이기 위한 방법으로 Ga과 같은 3족 원소와 N와 같은 5족 원소를 함께 도핑하는 co-doping 방법이 보고되었다 [8]. 그러나 도핑에 대한 재현성 및 특성 부분에 대해 많은 개선이 요구되고 있는 상태이다.

본 연구에서는 p형 ZnO 박막의 제조를 위해 ampoule-tube 방법을 이용하여 ZnO 박막 내에 P와 As을 확산시켰다. 먼저 P와 As 확산에 이용되는 undoped ZnO 박막은 RF 스퍼터링에 의해 약 2.1 μm 두께로 GaAs<sub>0.6</sub>P<sub>0.4</sub>/GaP 2인치 웨이퍼 기판 위에 증착하였다. 이렇게 얻은 undoped ZnO 박막과 확산 소스로 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 와 ZnAs<sub>2</sub>을 ampoule 안에 구성하고 고진공 상태에서 밀봉하였다. 이렇게 밀봉된 ampoule은 500, 600, 700 °C에서 각각 3시간 동안 확산하였다. 확산된 ZnO 박막의 결정성과 미세구조를 XRD와 SEM에 의해 분석되었다. 홀 효과 측정결과, 500 °C와 600 °C에서는 n-type 특성의 ZnO 박막을 얻었으며, 700 °C의 확산 온도에서는 우수한 p-type ZnO의 박막을 얻었다.

## 2. 실험

### 2.1 실험방법

본 연구에서 P와 As 확산에 사용된 undoped ZnO 박막은 RF sputtering 방법으로 ZnO 5N 타겟을 이용하여 약 2.1 μm 두께로 증착되었다. 증착에 사용된 기판은 n-type GaAs<sub>0.6</sub>P<sub>0.4</sub>/GaP 2인치 웨이퍼이다. 증착조건은 초기 진공도와 작업 진공도를 각각 2.2×10<sup>-6</sup> Torr와 5.2 mTorr로 하고, RF power는 360 W로 하였으며, 분위기 가스는 질소와 산소를 각각 17 sccm과 3 sccm으로 설정하였다. 표 1에 undoped ZnO 박막 증착을 위한 RF 스퍼터링 조건이 정리되었다.

이렇게 증착된 undoped ZnO 박막으로 ampoule-tube 방식의 P와 As 기상확산을 위해 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> 와 ZnAs<sub>2</sub>를 각각 1.5 g과 5.5 g 그리고 웨이퍼를 함께 ampoule 내에 삽입하고 ampoule 내의 진공을 5 × 10<sup>-7</sup> Torr이하로 유지시키면서 산소와 수소를 이용하여 밀봉하였다. 그림 1은 확산을 위해 준비된 웨이퍼, 확산 소스, 그리고 ampoule의 구성을 보여주고 있다. 그림 1과 같이 밀봉된 ampoule은 500, 600, 700 °C에서 각각 3시간 동안 확산을 진행하였다.

표 1. Undoped ZnO 박막 증착을 위한 RF 스퍼터링 조건.

Table 1. Conditions of RF sputtering to deposit undoped ZnO thin films. Sputtering

파라미터	공정 조건
기판	n-type GaAsP/GaP
스퍼터 타겟	ZnO 5N
초기 압력	2.2×10 <sup>-6</sup> Torr
작업 압력	5.2 mTorr
RF Power	360 W
Pre-스퍼터링 시간	5 min
증착 시간	2 hr
기판 온도	300 °C
타겟과 기판 거리	178 mm

### 2.2 특성분석

RF 스퍼터링에 의해 얻어진 undoped ZnO 박막과 확산 공정에 따른 doped ZnO 박막의 두께와 미세 구조 분석은 전자현미경(SEM)을 이용하였다. 확산 조건에 따른 결정성의 변화는 HR-XRD(High Resolution XRD)에 의해 수행되었으며, 캐리어의 거동 분석을 위한 홀 효과 측정은 van der Pauw 구성의 HL5500PC 시스템을 사용하여 상온에서 측정되었다. 또한, 확산된 P, As의 원소 거동은 600 °C에서 확산된 시편으로 SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy)에 의해 분석하였다.

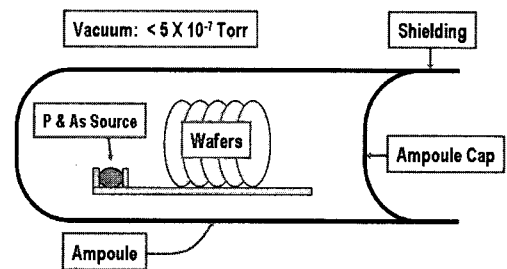


그림 1. P와 As 확산을 위한 Ampoule의 구성.  
Fig. 1. The constitution of Ampoule to diffuse P and As.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 확산공정이 없이 스퍼터된 undoped ZnO 박막과 확산 온도가 각각 500, 600, 700 °C에서 3시간 확산된 ZnO 박막의 표면을 SEM으로 분석한 것이다. 확산 온도가 600 °C까지의 박막은 길쭉한 형태의 큰 결정립과 작은 결정립이 공존하였다. 600 °C까지 확산온도가 증가함에 따라 작은 형태의 결정립의 경우 확산 온도에 따라 거칠기가 완화되고 결정립의 크기도 증가하는 경향을 보였다. 그러나 확산온도가 700 °C인 박막의 표면은 기존의 표면 형태와 현저하게 다른 형태를 보였다. 박막의 측면 관찰을 통해 박막의 두께를 검토한 결과 600 °C까지는 ZnO 박막의 두께가 확산을 하지 않은 시편과 비슷한 약 2.1 μm를 보였으나 700 °C에서 확산한 시편의 두께는 0.2 μm로 매우 낮았다. 이는 700 °C의 높은 확산온도에서 ZnO 박막이 열적 분해 또는 기화된 것으로 사료된다[11].

그림 3은 확산온도에 따른 ZnO박막의 XRD 패턴을 보여주고 있다. undoped ZnO 박막을 비롯하여 500, 600, 700 °C에서 확산된 ZnO 박막 모두에서 약 34.4°의 전형적인 (0002) ZnO 피크를 보였다. undoped ZnO 박막에 비해 500 °C에서 확산된 ZnO 박막의 (0002) 피크가 더 증가하였으며 확산 온도가 600 °C에서 약간 감소하고 700 °C에서는 현저히 감소하였다. 본 연구에서는 결정성의 변화를 정량적으로 비교하기 위해 그림 2에서 얻은 각각의 (0002) 피크에 대한 XRD 회절분석의 분해능을 0.002° 단위로 증가하여 FWHM을 얻었으며, 그림 4에 그 결과를 정리하였다. undoped ZnO에

비해 확산된 ZnO 박막의 FWHM은 감소하였으며, 그림 3에서 (0002) 피크의 강도가 가장 높은 500 °C 시편에서 가장 낮은 FWHM을 보였다. 그리고 확산 온도가 500 °C에서 700 °C까지 증가함에 따라 FWHM은 증가하는 경향을 보였다. 이러한 (0002) 피크의 강도와 FWHM의 변화 그리고 그림 2의 미세구조의 변화는 확산 온도가 전기전도도에 영향을 주는 도펀트의 주입뿐만 아니라 ZnO 박막의 결정성에 영향을 주고 있음을 의미한다. 즉, 500도 이상의 확산온도에서 ZnO 박막은 재결정화되어 작은 결정립의 변화가 그림 2에서 확인하였으며, 확산 500에서 700도로 증가함에 따른 (0002) 피크의 감소하고 FWHM의 증가하는데, 이는 확산

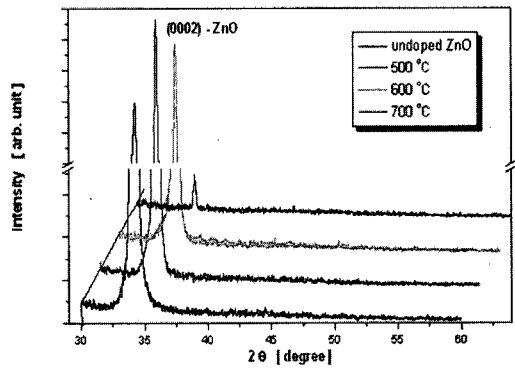


그림 3. ZnO 박막의 XRD 패턴.  
Fig. 3. XRD patterns of ZnO films.

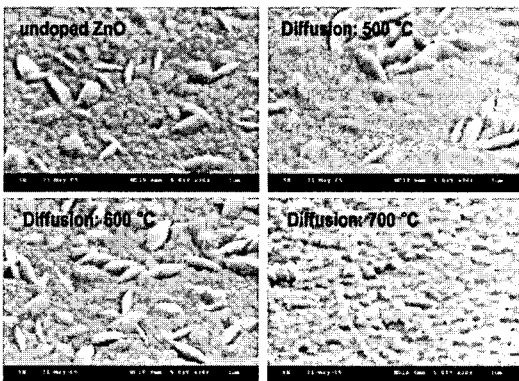


그림 2. ZnO 박막의 SEM 사진.  
Fig. 2. SEM photographs of ZnO films.

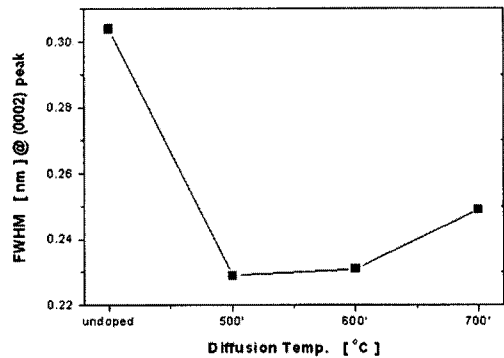


그림 4. ZnO박막의 (0002) 피크에서 검출된 FWHM 곡선.  
Fig. 4. FWHM curve measured at (0002) peak of ZnO films.

온도가 증가함에 따라 박막 내로 확산되어 들어간 도펀트의 양이 증가하고 이 확산된 도펀트에 의한 결합에 의해 결정성이 저하되는 것으로 사료된다.

표 2는 확산 온도에 따라 분석된 홀 효과 측정 결과를 나타낸 것이다. 증착 후, 확산 공정을 하지 않은 undoped ZnO 박막에 대해서는 저항이 너무 높아 홀 효과 측정 영역에서 벗어나 측정되지 않았다. 이는 전기 전도도에 기여할 수 있는 다수 캐리어가 부족하고 이들 캐리어를 활성화 시키는 공정이 없었기 때문으로 사료된다. 확산 온도가 500 °C와 600 °C인 시편에서 모두 n-type 특성을 보였다. 500 °C에서 600 °C로 확산 온도가 증가함에 따라 비저항 (resistivity)은 감소하고 캐리어 농도 (carrier concentration)는 증가하였다. 캐리어 농도는  $\sim 10^{19}/\text{cm}^3$  수준까지 높은 수준의 doping 을 보여주었다. 반면 캐리어의 이동도 (mobility)는 점차 감소하였다. 이렇게 600 °C까지의 영역에서 n-type 특성을 보이는 것은 P와 As 이온에 비해 Zn 이온의 반경이 작아 더 쉽게 확산되어 이들이 ZnO 박막 내에서 침입형 Zn 이온으로 작용하였기 때문으로 사료된다. 확산 온도가 500 °C와 600 °C 영역에서 n-type 특성을 보인 반면, 확산 온도가 700 °C로 증가하면서 전기 전도 형태는 p-type으로 전환되었다. 이는 p형 전도를 위한 P와 As이 ZnO 박막 내로 들어가 O 자리에 치환되어 활성화되었음을 의미한다. 캐리어 농도도 기존에 보고되었던 수준(약  $4 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ ) 보다 현저하게 높은  $5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$  이상의 값을 보였으며[6], 비저항에서도 이전에 다른 연구들에서 2~13  $\Omega\text{cm}$  수준인 반면[12], 본 연구에서는  $4.72 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 으로 매우 낮은 값을 보였다.

그림 5는 600 °C에서 확산된 ZnO 박막의 SIMS 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림 5에서 우선 p형 도펀트로 활용되는 P와 As 곡선의 형태를 살펴보

표 2. 확산 온도에 따른 ZnO 박막의 홀 효과 측정 결과.

Table 2. Results of Hall effect measurements for ZnO thin films with diffusion temperatures.

Diffusion Temp. [°C]	Resistivity ( $\Omega\text{ cm}$ )	Mobility ( $\text{cm}^2/\text{V s}$ )	Carrier Concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )	Type
500	$2.24 \times 10^{-2}$	43.78	$6.36 \times 10^{18}$	N
600	$7.47 \times 10^{-3}$	25.57	$3.27 \times 10^{19}$	N
700	$4.72 \times 10^{-3}$	19.04	$6.94 \times 10^{19}$	P

면, ZnO 박막 표면에서 기판 쪽으로 약 1.5  $\mu\text{m}$  이상의 깊이까지 확산소스로 사용된  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  와  $\text{ZnAs}_2$  으로부터 P와 As이 확산되었음을 확인할 수 있다. 또한 기판 쪽에서 ZnO 박막 쪽으로 P와 As의 감소는 ZnO 박막에서 기판 쪽으로 Zn와 O의 감소보다 더 완만한 것을 보면 기판 쪽에서 P와 As이 일부 ZnO 박막 쪽으로 확산되었을 가능성도 확인되었다. 그러나 이러한 확산의 영향은 ZnO 박막 쪽으로 확산깊이가 0.5  $\mu\text{m}$  이하인 것으로 보인다. P와 As의 확산되는 양을 검토하면, P의 양이 As보다 많은데 이는 P의 이온 반경이 As의 이온 반경보다 적어 확산이 더 쉽게 되기 때문으로 사료된다. 다음으로 Zn와 O의 곡선을 보면, ZnO 박막 영역에서 Zn와 O의 감소량에 대해 O는 크게 변화되지 않고 일정하지만 Zn는 점차 감소함을 나타낸다. 이는  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  와  $\text{ZnAs}_2$ 의 확산 소스로부터 Zn가 확산되어 ZnO 박막 내로 들어옴을 의미한다. 이렇게 들어온 Zn 이온이 P와 As의 양보다 많이 확산되어 침입형 자리에 존재하면 도너 역할을 하게 되고 이 때문에 600 °C에서 확산된 ZnO 박막이 n형 특성을 나타낸 것으로 여겨진다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 p형 ZnO 박막 제조를 위해 ampoule-tube 방법을 이용하여 ZnO 박막 내에 P와 As을 확산시켰다. 확산 공정에 사용된 undoped

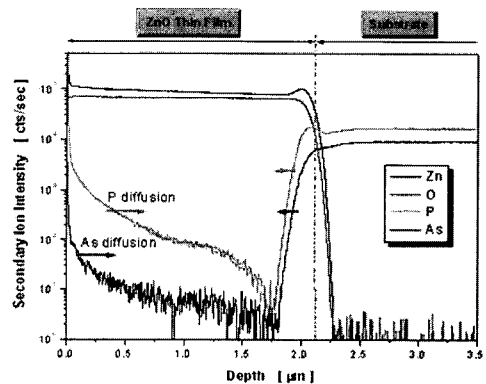


그림 5. 600 °C에서 확산된 ZnO 박막의 SIMS 결과.

Fig. 5. SIMS results for ZnO thin film doped at 600 °C.

ZnO 박막은 RF 스퍼터링에 의해 약 2.1  $\mu\text{m}$  두께로 GaAs<sub>0.6</sub>Po<sub>0.4</sub>/GaP 2인치 웨이퍼 기판 위에 증착하였다. 확산된 ZnO 박막의 특성을 검토한 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 미세구조 분석에서 ZnO 박막은 P와 As 확산을 위한 확산공정상에서 가열온도에 따라 재결정화가 이루어짐을 확인하였다.
- 2) 확산온도에 따른 결정성 분석에서는 모든 ZnO 박막에서 34.4°의 주 피크를 보여 (0002) ZnO 우선 배향특성을 나타냈으며, 500 °C에서 확산된 ZnO 박막이 가장 높은 피크강도와 가장 적은 FWHM 값을 보였다. 500 °C이상으로 확산온도가 증가함에 따라 피크 강도는 작아지고 FWHM 값은 증가하였다.
- 3) 미세구조와 상 분석 결과, 확산온도는 결정성에 크게 의존하며, 특히 700 °C 확산공정에서 undoped ZnO 박막의 두께가 0.2  $\mu\text{m}$ 로 감소하였는데 이는 P와 As의 확산을 위한 도핑 공정에서 열에 의한 분해나 기화가 도펀트의 도핑 및 활성화와 함께 진행됨을 의미한다.
- 4) 홀 효과 측정에서 500 °C와 600 °C에서는 n-type 특성을 보였으며, 700 °C에서 p-type 특성을 나타내었다. 500 °C에서 600 °C로 확산온도가 증가함에 따라 캐리어 농도는  $6.36 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 에서  $3.27 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 로 증가하였고 이에 따라 비저항도 감소하였다. 그러나 이동도는 약 50 %수준으로 감소하였다.
- 5) 700 °C에서 확산되어 얻어진 p-type ZnO 박막의 비저항, 이동도, 캐리어 농도는 각각  $4.72 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ , 19.04  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ,  $6.94 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 로 분석되었다. 이러한 결과는 지금까지 보고된 다른 연구자들의 결과[7,8]보다 우수한 p형 전도특성을 나타냈다.
- 6) 본 연구는 Ampoule-tube 기상확산 방식을 적용하여 광소자에 적용 가능한 수준의 n형과 p형의 ZnO 박막 제조에 성공하였다는데 큰 의의가 있다. 그러나 높은 확산 온도에서 막이 얇아지는 문제와 확산공정에서 나타날 수 밖에 없는 침입형 Zn이온의 억제 또는 방출에 대한 문제 그리고 n형에서 p형으로 전환되는 보다 정밀한 온도 등에 관한 추가적인 연구가 요구된다.

### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었음.

### 참고 문헌

- [1] D. C. Look and B. Claflin, "P-type doping and devices based on ZnO", Phys. Stat. Sol. (b), Vol. 241, No. 3, p. 624, 2004.
- [2] 홍광준, "펄스 레이저 증착(PLD)법에 의한 ZnO 박막 성장과 열처리 효과", 전기전자재료학회논문지, 17권, 5호, p. 467, 2004.
- [3] 황득규, 방규현, 명재민, "Wide band gap 반도체 기술 : ZnO 계 소자 연구 동향", 전기전자재료학회지, 15권, 6호, p. 35, 2002.
- [4] 강홍성, 김재원, 이상렬, "ZnO 반도체의 기술 동향 ; ZnO 광대역반도체 LED개발", 전기전자재료학회지, 17권, 5호, p. 21, 2004.
- [5] 박영식, 한명수, 고향주, 송봉석, "ZnO 반도체의 기술동향 ; ZnO의 발광소재 응용", 전기전자재료학회지, 17권, 5호, p. 4, 2004.
- [6] Y. R. Ryu, W. J. Kim, and H. W. White, "Fabrication of homostructural ZnO p-n junctions", J. Cryst. Growth, Vol. 219, p. 419, 2000.
- [7] Y. R. Ryu, S. Zhu, J. D. Budai, H. R. Chandrasekhar, P. F. Miceli, and H. W. White, "Optical and structural properties of ZnO films deposited on GaAs by pulsed laser deposition", J. Appl. Phys., Vol. 88, No. 1, p. 201, 2000.
- [8] A. V. Singh, R. M. Mechra, A. Wakahara, and A. Yoshida, "p-type conduction in codoped ZnO thin films", J. Appl. Phys., Vol. 93, No. 1, p. 336, 2003.
- [9] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, "Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO", Nature materials., Vol. 4, p. 42, 2005.
- [10] K. K. Kim, H. S. Kim, D. K. Hwang, J. H. Lim, and S. J. Park, "Realization of p-type ZnO thin films via phosphorus doping and thermal activation of the dopant", Appl. Phys. Lett., Vol. 83, No. 1, p. 63, 2003.
- [11] C. B. Park and K. J. Kim, "Open-tube solid-state diffusion of Zn into n-type GaAs<sub>0.35</sub>Po<sub>0.65</sub> from ZnO oxide films and electro-luminescence", J. Appl. Phys., Vol. 83, No. 3, p. 1327, 1998.
- [12] Y. R. Ryu, T. S. Lee, and H. W. White, "Properties of arsenic-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition", Appl. Phys. Lett., Vol. 83, No. 1, p. 87, 2003.