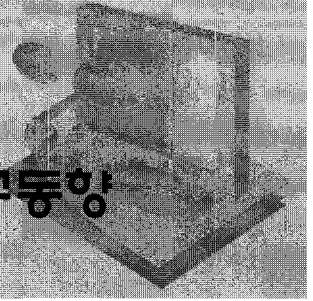


## IBD를 이용한 ZnO 박막성장기술 연구동향



김 명 석사과정 (전북대 정보전자재료공학과), 이인환 교수 (전북대 신소재공학부)

## 1. 서론

산화아연 (ZnO)은 II - VI 족의 직접천이형 화합물 반도체로서 상온 (300 K)에서 넓은 밴드갭 (3.37 eV)을 가지며 60 meV의 매우 큰 Exciton Binding Energy를 갖는다. ZnO는 1935년경부터 연구되어 왔지만, 본격적으로 시작된 것은 상온에서 광대역 반도체인 ZnO에 대한 광전자소자로써 응용가능성을 인식하기 시작한 1980년대 후반이었다. 1980년대 이후 레이저가 광통신에 응용되고, 1990년대 중·후반에 이르러 질화물계 화합물 반도체기반의 녹색, 청색 및 백색 LED (Light Emitting Diode)가 구현되면서 화합물 반도체에 대한 연구가 주로 질화물계 물질을 중심으로 활발히 진행되기 시작하였다. 현재 백색 광 다이오드 등의 광전자소자에 가장 많이 응용이 되고 있는 GaN (질화갈륨)는 원천기술 및 특허 등의 문제로 그 대체 물질의 필요성이 대두되었고, ZnO가 가장 가능성 있는 대체물질로 인식되었다.

ZnO는 넓은 밴드갭 및 큰 엑시톤 바인딩 에너지를 가지고 있어 상온과 고온에서도 전자소자 제작 시에 우수한 광학적 특성을 나타낼 것으로 기대할 수 있다. 그리고 GaN에 비해 비교적 간단한 결정성장 기술을 이용하여 700 °C 이하의 상대적으로 낮은 온도에서도 고품질의 ZnO를 얻을 수 있으며, 모든 산과 알칼리에 화학적 에칭이 쉽게 이루어져 여러 공정을 낮은 온도에서 진행하기 쉽고 작은 크기의 소자를 만드는 데에도 적합하다.

또한, ZnO는 가시광선 영역 (400 nm - 700 nm)에서 높은 광 투과도를 가지며, 도핑 레벨에 따라 광 투과도를 유지하면서 절연체에서 n-type 반도체, 도전체까지 전기적 특성을 조절할 수 있어 투명전극으로 사용할 수 있다. 이러한 ZnO의 우수한 물성을 이용하여 LED, UV Detector, Solar Cell, 그리고 TCOs (Transparent Conductive Oxides) 등에 폭넓은 응용 연구가 활발히 진행되고 있으며, 특히 기존의 대표적인 TCO물질인 ITO (Indium Tin Oxide)를 대신하여 보다 저렴하고, 친환경적이며, 안정성이 있는 물

질로서 각광받고 있다 [1-6].

## 2. ZnO의 기술적 문제점 및 연구동향

ZnO는 결정성장 과정에서 열에 의해 쉽게 산소를 잃는 구조적 특성으로 인해, Zn침입형 원자나 산소 공공과 같은 결함들이 결정 내에 발생되어 Zn와 O의 비율이 1:1을 벗어나는 Nonstoichiometry (비화학양론적)구조를 갖게 되고, 이러한 결정 결함들은 음의 전하를 띠게 되어 전기 전도도에 기여하게 된다. 성장 직후의 ZnO는 상온에서  $10^{17}\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 의 자연적인 n-형의 전기적 특성을 가지게 되며 Hall 이동도가 약  $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 가 된다. 따라서 Al, Ga, In과 같은 III족 원소를 ZnO박막에 도핑하므로써 쉽게 전기적으로 안정한 n-형 ZnO박막을 성장시킬 수 있는 반면, p-형 ZnO는 성장과정 중에 생기는 Zn 침입형 원자나 산소 공공과 같은 Intrinsic Donor의 역할로 자기보상 (Self Compensation)과 Acceptor들의 높은 활성화 에너지, Acceptor 도펀트들의 낮은 용해도 등으로 인해 제조에 큰 어려움이 있다 [7].

ZnO에 Shallow Acceptor Level을 만들기 위한 p-형의 도펀트들로서 가능한 것은 Zn를 대체하는 I족 물질인 Li, Na, K과 산소를 대체하는 V족 물질인 N, P, As이 대표적이다. C. H. Park et al 등은 I족 원소들이 도핑 후 ZnO 내에서 Shallow Acceptor Level을 형성하나 대부분이 Interstitial의 상태를 형성하여 실제 도핑이 어렵고, V족의 원소들 중 As 및 P는 Deep Acceptor를 형성하기 때문에 도핑된 도펀트들이 활성화되기 어렵다고 설명하였다 [8]. 또한 Li, Na, K 등의 I족 원소들은 Zn Site를 대체하는 Acceptor로써 V족 원소들보다 Shallower Level을 형성하여 p-형 ZnO특성을 나타내는데 장점이 있을 것으로 예상되었으나, ZnO 내에서 Mid-bandgap을 형성하거나, O-vacancy Donor를 형성하여 p-형 ZnO보다는 Semi-insulating ZnO에 적합하다고 연구되었다 [8-10]. 최근에는 주로 V족 도펀트를 중심으로 I족 도펀트와 N과 P, Al과 In, Al과 As 등의 Co-doping방법 등을 통하여 p-형 ZnO를 제작하기 위한 다양한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 재현성을 갖추면서 전기

적 특성이 향상된 연구결과가 많이 발표되고 다양한 도핑기구들이 제안되고 있다 [9,11-32].

ZnO는 자체의 반도체 특성뿐만 아니라 도핑 기술을 통해 금속과 필적할 만한 전도성 및 반도체 특성을 나타낼 수 있으며 투명하기 때문에 기존에 높은 광 투과도와 매우 낮은 저항특성 ( $1.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ )으로 TCO 계열의 물질로서 가장 널리 사용되어왔던 ITO (Indium Tin Oxide)의 강력한 대체후보로서 연구되어 왔다. Undoped ZnO에 대한 성장조건과 어닐링 등의 후처리 방법 외에 n-형 ZnO의 전기적 특성을 위해 III족 원소인 Al, Ga, In 등의 도펀트를, p-형 ZnO를 위해 V족 원소인 N, P, As, Sb을 도핑하거나, 이들 III족과 V족을 Co-doping하여 TCO재료로서 ZnO계 산화물 박막연구가 꾸준히 진행되었다. V. Bhosle 등은 Ga를 도핑하여 비저항  $1.4 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ , 가시광선 영역에서 광 투과도 80%로 금속수준의 전도성을 갖는 Ga Doped ZnO를 성장하여 보고하였고 [5], J. H. Kim 등도 역시 비저항  $2.9 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ , 94% 이상 높은 광 투과도를 갖는 Ga Doped ZnO를 보고하였으며 [31], B. Bayraktaroglu 등은 비저항  $2 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ , 90% 이상 높은 광 투과도를 갖는 Al Doped ZnO [32]를 보고하는 등 ITO를 대체할 고품위의 ZnO박막 연구 성과들이 활발히 보고되고 있다. 최근 Nakahara 등은 캐리어 농도  $8.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  및  $1.9 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항 값을 갖는 Ga이 도핑된 ZnO박막을 제조하여 p-GaN에 대한 오믹 콘택을 구현하여 고효율의 청색 LED를 제작하였음을 발표하였다 [33].

또한, Al과 As을 Co-doping하여  $2.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 의 높은 홀 농도와  $2.1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은 저항특성을 갖는 p-형 ZnO가 보고되고 [29], 주로 V족 도펀트를 중심으로 최근 p-형 전기 전도성 ZnO구현 및 이를 통한 pn접합형 발광소자 개발에 관한 연구결과들이 꾸준히 보고되고 있는 상황으로 GaN기반의 광전소자에서 ZnO기반 차세대 광전소자의 구현이 빠르게 가시화되고 있다고 할 수 있다.

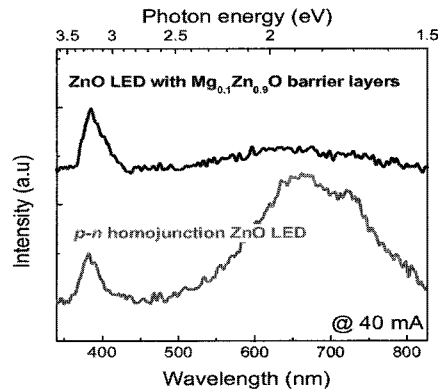
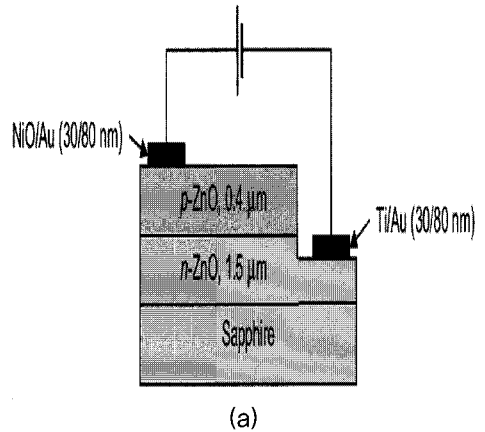
ZnO를 이용한 LED는 p-형 ZnO제작의 어려움으로 주로 n-형 ZnO를 p-SrCu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, p-GaN과 p-AlGaIn [34~36] 등의 다른 p-형 물질 위에 증착하거나 p-형 전극 등 주로 이종접합구조 (Hetrojunction)에 이용

되었고, 최근 p-형 ZnO의 연구 성과에 맞물려 ZnO를 기반으로 하는 LED소자의 연구가 더욱 활발히 이뤄져 많은 연구결과가 보고되고 있다 [11, 37-40]. 특히 J.-H Lim 등은 사파이어 기판 위에 Ga를 도핑한 n-형 ZnO와 P를 도핑한 p-형 ZnO를 성장하여 상온에서 380 nm 근처의 UV발광과 Threshold Voltage 3.2 V의 분명한 I-V정류곡선을 보이는 동종접합구조의 LED를 보고하였다 [1]. 또한 이 구조에서 n-형 ZnO위에 Carrier Confinement Layer로써 40 nm의  $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$  Layer 두 층을 성장시키면 UV발광이 강화되고, Deep Level발광이 완화되는 등 PL과 EL에서 향상된 Emission특성을 보였다. 그림 1에 ZnO LED의 구조와 상온에서의 EL특성 및 I-V특성을 나타내었다.

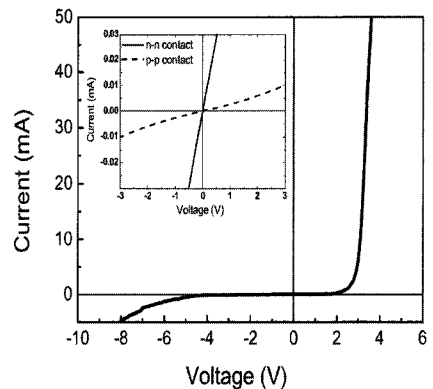
또한, ZnO기반 박막은 비정질 유리 및 플라스틱 기판과 같은 다양한 기판에 비교적 낮은 프로세스 온도에서 결정성을 갖는 박막을 제작할 수 있으며, 넓은 에너지 밴드갭의 특성상 가시광선 영역에 노출되더라도 활성층의 특성이 저하되지 않기 때문에 구조가 간편하며 대면적 제작이 가능한 투명 트랜지스터의 제조 연구가 활발히 진행되고 있다 [41].

H.-C Cheng 등은 Sol-gel방법으로 n형의 ZnO를 채널층으로 이용하여, 가시광선 영역에서 85% 이상의 매우 높은 투과도와  $10^7$  이상의 on/off Current Ratio 그리고 6 V의 문턱전압과 포화 영역에서 0.67  $cm^2/Vs$ 의 이동도를 보이는 ZnO 투명TFT를 제작하였다 [42]. 이 소자의 드레인 전류, 전압특성과 Transfer특성 ( $V_{DS} = 40$  V일 때), 그리고 투과율을 그림 2에 나타내었다.

ZnO는 태양전지분야에서 Window Layer와 비저항  $10^{-3} \Omega \cdot cm$  이하의 값을 갖는 투명전극으로써 연구되고 있다 [43-46]. 일반적으로 CuInSe계 박막형 태양전지에서 이중박막 (bi-layer)으로써 ZnO/Al Doped ZnO가 많이 사용되는데 그 모식도를 그림 3에 나타내었다 [43]. V. Bhosle 등은 Ga를 도핑하여 85% 이상의 투과도와  $2 \times 10^4 \Omega \cdot cm$ 의 낮은 비저항을 갖는 Ga-doped-ZnO 투명전극을 이용하여  $Zn_{0.95}Ga_{0.05}O/Cu-phthalocyanine/C_{60}$  Double 이중접합구조의 Organic Photovoltaic Cell을 보고하였다 [47]. 특히, 광전 변환효율이 약 1.25%로, ITO 기

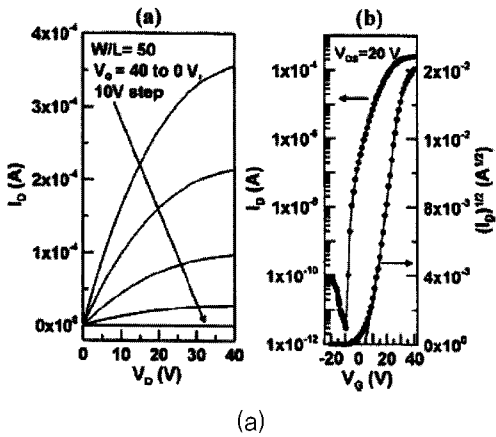


(b)



(c)

그림 1. ZnO 동종접합 구조의 LED 구조와 EL, I-V 정류곡선 특성 [1].



(a)

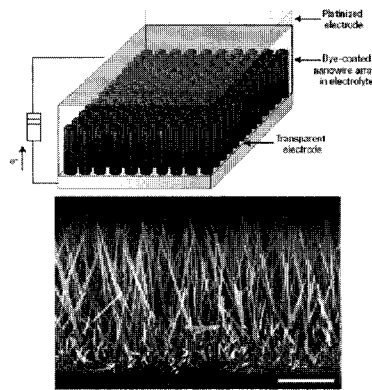
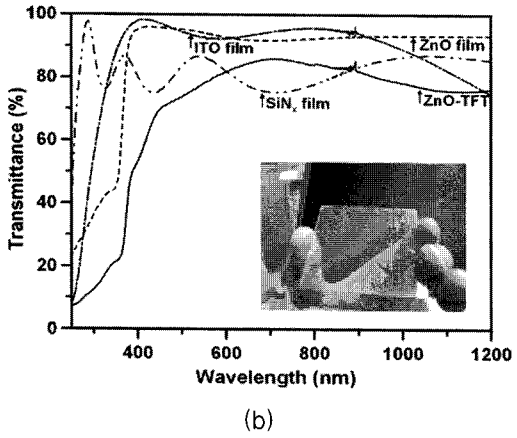


그림 4. ZnO나노와이어 기반 염료감응 태양전지 모식도와 FTO기판위에 성장된 ZnO나노와이어 [48].



(b)

그림 2. ZnO-TFT의 ID-VD, transfer 특성과 가시광 영역에서의 투과도 [42].

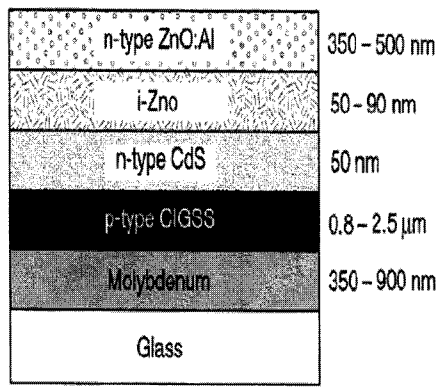


그림 3. ZnO/Al Doped ZnO를 이중 박막으로 이용한 CuInSe박막형 태양전지의 모식도 [43].

반의 태양전지 소자에 대한 대체 가능성을 확인할 수 있었다. 최근 미국 UC 버클리의 P. Yang 교수 그룹에서는 n-형 산화물 반도체 기반 전극 물질로서 ZnO나노와이어를 이용하여 염료감응형 태양전지를 제작하여 연구결과를 발표하였다 [48]. 고효율의 특성을 나타내는 염료감응형 태양전지를 구현하여 외부양자효율이 염료 최대 흡수치의 40-43 %, AM 1.5 표준조건 ( $100 \pm 3 \text{ mW/cm}^2$ )에서  $J_{sc} = 5.3 - 5.85 \text{ mA/cm}^2$ ,  $V_{oc} = 0.61 - 0.71 \text{ V}$ , FF (Fill Factor) = 0.36 - 0.38 및 1.2 - 1.5%의 광전 변환효율 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 비록 연구초기임에도 불구하고, 기존의  $\text{TiO}_2$ 나노파티클 기반 태양전지 셀의  $J_{sc}$ 값과 상응할 만한 결과로서 괄목할 만하다. 그림 4에 ZnO나노와이어 기반 염료감응 태양전지 모식도와 FTO기판위에 습식화학합성법 (Wet Chemical Method)방식으로 성장된 ZnO나노와이어를 나타내었다.

### 3. Ion Beam Deposition을 이용한 박막성장 방법

IBD (Ion Beam Deposition)는 증착하고자 하는 물질을 Target으로 사용하여, High Energy를 가진 이온빔으로 조사된 타겟이 스퍼터되어 기판에 증착되게 하는 일종의 스퍼터링 시스템이다. IBD의 증착과정을 그림 5에 나타내었다.

IBD 시스템의 장점은 이온빔을 사용하여 박막을 증착하고, 타겟이 아닌 이온건에 플라즈마 (Plasma)가 형성된다는 점이다. 일반적인 스퍼터링 시스템에서는 반응기 (Process Chamber)안에 플라즈마가 형성되어 하전된 입자들 (통상 Ar+)이 타겟을 스퍼터해서 타겟물질이 기판위에 증착되는데, 박막이 증착되는 기판에 Re-sputtering Effect와 같은 플라즈마에 의한 박막 손상 등 의도하지 않은 결과를 얻게 된다. 이와 달리 IBD는 타겟을 스퍼터하는 하전입자들을 출력하는 이온건이 반응기 외부에 설치되어, 기판이나 성장하는 막의 표면이 플라즈마와 이온빔에 직접적으로 노출되지 않아 위와 같은 박막손상이 일어나지 않는다. 그림 6에 IBD와 일반적인 스퍼터링 시스템의 차이를 나타내었다. 박막증착 시  $10^{-3} - 1$  torr

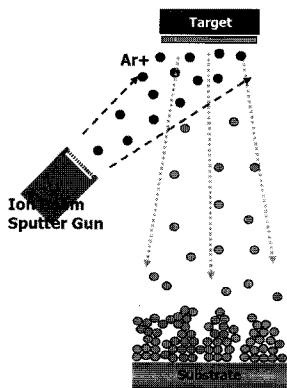


그림 5. IBD의 증착과정.

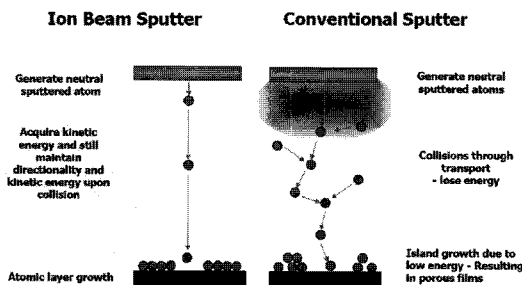


그림 6. IBD와 스퍼터의 증착과정.

범위에서 진행되는 스퍼터링 시스템에 비해 IBD는 고진공 ( $10^{-4}$  torr)에서 증착이 이뤄지기 때문에 박막의 오염 등의 피해를 줄일 수 있으며, 평균자유이동행로 (Mean Free Path)가 크기 때문에 증착하고자 하는 물질이 입자간의 충돌에 의한 경로 이탈 및 에너지 손실이 적어 비교적 높은 에너지 (5-20 eV)를 가지고 기판까지 도달하게 된다. 이로 인해 증착되는 물질과 기판 사이의 Adhesion 등이 좋아져 낮은 온도에서도 우수한 특성을 갖는 박막을 성장시킬 수 있다. 또한 IBD는 이온빔을 사용하여 박막을 증착하기 때문에 이온빔의 장점을 그대로 갖게 된다. 즉, 스퍼터할 때 이온빔의 에너지와 전류 (Flux), 이온원의 종류와 이온원에 사용되는 가스종류, 스퍼터링 각도 (이온건의 위치) 등의 여러 Parameter를 정밀하게 조절할 수 있어 고품질 박막의 성장이 가능한 것이다.

이미 잘 알려진 바와 같이, 이온빔은 분석분야에서 Rutherford Backscattering Spectroscopy, Channeling 및 Nuclear Reaction Analysis, Proton Induced X-ray Emission, Elastic Recoil Detection 등 다양하고 강력한 분석법이 확립되었고, 에칭, 이온주입 분야에서도 활발히 응용되고 있다. 특히 최근 주목받고 있는 집속 이온빔 (Focused Ion Beam)은 이온빔의 직경과 분포, 전류와 에너지의 제어를 통해 분석과 에칭뿐만 아니라, Si 기판의 집적회로 (IC)에서 나노수준의 증착과 스퍼터링도 가능하여 마스크의 단선 (텅스텐)을 연결하거나, 3차원 나노구조물을 형성하는데 이용되고 있다. 위와 같이 Parameter를 인위적으로 조절할 수 있는 이온빔의 특성으로 인해 이에 대한 응용 분야는 매우 다양하며, 또한 박막을 증착하는 기술에도 다양한 응용이 가능하다는 것을 의미한다. 실제로 이온빔을 이용한 증착 방법에는 기본적인 Ion Beam Sputter Deposition (IBSD)을 포함하여 하나 이상의 이온건을 추가하여 증착하고자 하는 박막의 결정방향, 화학적 조성, 품질 등을 조절할 수 있는 Dual Ion Beam Deposition (DIBD) 또는 Ion Beam Assist Deposition (IBAD)과 Reactive Ion Beam Deposition, Mass Selected Ion Beam Deposition, Ion Beam Enhanced Deposition, Direct Metal Ion Beam Deposition 등의 많은 IBD관련 방법이 있으며, 이를 이용하여 ITO,



그 대체 성장 방법으로 IBD를 이용하여 산화물계 초격자를 성장하였다. 성장된 시편에 대한 RHEED 패턴 분석은 IBD로 성장한 모든 박막이 2차원적으로 Layer-by-layer로 에피택셜하게 성장하였으며, 특히 NiO위에 ZnO의 원자층이 8층 이하로 쌓일 때 NiO 위에 성장한 ZnO 초격자는 NiO와 같은 NaCl의 구조를 갖지만, 그 이상의 원자층이 쌓이기 시작하면 ZnO의 결정구조인 Wurtzeit구조로 변한다는 결과를 보여주었다. 중국의 W. Li 등은 2000년에 과다 Zn 상태의 ZnO박막을 IBAD방법으로 성장한 후 여러 온도에서 N<sub>2</sub>가스 분위기에서 열처리한 ZnO:Zn 형광체 박막의 가시광 영역의 PL (Photoluminescence)특성을 열처리 온도에 따른 Excess Zn의 거동과 관련하여 분석했다 [52]. 2003년에는 R. L. Hoffman 등에 의해서 ZnO를 기반으로 하는 투명 TFT 소자가 보고되었다. IBD를 이용하여 채널층으로써 ZnO 박막과 소스, 드레인 전극물질로써의 ITO 박막을 성장하여 투명 TFT 소자를 제작하였다. 외부의 빛에 대해서 안정적이고, 75%의 투과도 특성과 드레인 전류 on/off ratio ~10<sup>7</sup>, Threshold voltage 10 - 20V 그리고 채널 이동도 0.3 - 2.5 cm<sup>2</sup>/V · s의 소자특성을 발표하며 IBD를 이용한 TFT 소자제작의 가능성을 보여주었다[53]. p-형 ZnO박막을 증착하여 전기적, 광학적 특성을 분석한 연구결과는 2005년에 Z. Yan 등에 의해서 발표되기 시작했다. 200 °C의 NH<sub>3</sub> 가스분위기에서 Ar<sup>+</sup> 이온으로 1%의 In이 도핑된 Zn 타겟을 스퍼터하는 이온건과 1.8 keV의 에너지를 가진 O<sup>+</sup> 이온을 박막이 증착되고 있는 기판에 이온폭격 (Ion Bombardment)하는 보조이온건을 사용하는 일종의 IBAD방법으로 In-N Codoping된 p-형 ZnO 박막을 성장하였다[54]. 400 °C 온도의 산소분위기에서 열처리를 하여 박막의 투과도가 70%에서 80% 이상으로 향상되었고, 매우 강한 자외선 (UV) 흡수성을 나타냈다. 또한 4.7 × 10<sup>15</sup> - 2.2 × 10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>의 정공 농도와 0.6 - 3.5 cm<sup>2</sup>/V · s의 이동도를 가지고, I-V곡선에서 UV에 대한 민감한 특성으로 UV 검출기나 센서로써 응용이 가능한 물성을 가진 p-형 ZnO박막을 보고했다. 2006년에는 N. Yuan 등이 Ion Beam Enhanced Deposition (IBED)방법으로 질소 (N)를 도핑한 N-In

codoped ZnO 박막을 성장하였다 [55]. IBED방법은 보조이온건에 높은 에너지 (40 KeV)를 인가해서 박막이 성장 중인 기판에 이온을 주입하여 박막의 조성에 변화를 주는 증착방법이다. 이 실험에서는 400 °C의 기판온도에서 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 atm%인 Indium-Zinc-Oxide (IZO) 타겟을 Ar<sup>+</sup>이온으로 스퍼터하고, 보조이온건을 통해 40 KeV의 높은 에너지를 갖는 N<sup>+</sup>/Ar<sup>+</sup> 혼합 이온빔을 박막이 증착되고 있는 기판 위에 수직으로 조사하여 타겟에서 스퍼터되어 쌓이는 IZO 성분과 높은 에너지의 N<sup>+</sup> 이온이 반응하여 N-In Codoped ZnO 박막이 기판위에 성장되었다. 성장된 박막을 여러 온도에서 열처리한 결과 모든 시편에서 매끄러운 표면과 높은 밀도 및 우수한 광투과도를 보였다. 특히, 열처리를 하지 않은 시편과 600 °C 이하에서 열처리한 박막에서 p-형의 전기적 특성을 나타내었으며, 700 °C 이상에서 열처리된 박막은 n-형으로 전기적 특성이 변하였다. 또한 500 °C에서 열처리한 시편이 가장 낮은 0.8 Ω · cm의 비저항 값을 보였다. H. Tsai는 이온빔 스퍼터 이온원의 Ar/O<sub>2</sub> 혼합가스의 비율과 성장온도를 달리하여 ZnO 박막의 특성을 분석하였다 [56]. Si(100) 기판의 온도가 300 °C에서 Ar/O<sub>2</sub> 비율이 8:2인 조건이 수나노수준의 표면 거칠기와 (002)면에서의 FWHM = 0.27°를 나타내 Surface Acoustic Wave 소자에 응용이 적합한 성장조건으로 보고하였다. 이상에서 살펴본 바와 같이 IBD를 이용하여 여러 물질의 박막이 성장되어왔고, 특히 ZnO는 1990년대 초반부터 성장되어 연구결과가 발표되어왔다. 하지만 IBD와 ZnO의 많은 가능성과 기술적 장점에 비하여 그 연구 성과는 주로 초기의 가능성 확인차원이나, 새로운 IBD시스템을 시험하는 수준에서 벗어나지 못한 실정이다.

표 1. IBD의 성장조건.

Ion Beam Current (mA)	50
RF Power (W)	330
Working Pressure (torr)	1.4 × 10 <sup>-4</sup>
Substrate Temperature (°C)	RT, 100, 200, 300, 400, 500
Sputtering Ion	Ar <sup>+</sup> Only 10 sccm
Ion Beam Power (eV)	1300
Deposition Time (h)	10

## 5. IBD를 이용한 본 실험실의 ZnO박막성장 연구결과

### 5.1 AlN/Si(111)기판위의 ZnO박막특성

AlN 버퍼층을 사용하여 Si(111)기판위에 ZnO박막을 성장하였다. IBD로 ZnO박막을 성장할 때, 기판온도와 어닐링의 영향을 조사하기 위해, 기판온도를 상온에서 500 °C까지 달리하여 ZnO박막을 성장한 후 세라믹 로(Ceramic Tube Furnace)에서 한 시간 동안 산소분위기에서 700 °C의 온도로 열처리를 하였다. 자세한 여러 성장조건을 표 1에 나타내었다.

그림 8은 기판온도에 따른 ZnO on AlN/Si(111)의 XRD 분석결과이다. 성장된 모든 박막에서 ZnO 우선배향 (002)면만이 관찰되었고, 그 2θ값이 Bulk ZnO (2θ = 34.42°)에 비해 작은 값을 나타내었다. 브래그식을 이용하여 계산한 면간거리 (d)값으로 판단할 때 성장된 모든 ZnO박막에는 잔류응력이 있음을 알 수 있으며, ZnO의 Lattice Constant, a가 AlN 버퍼층보다 크기 때문에 압축응력이 작용하고 있음을 알 수 있다. 기판온도가 올라갈수록 박막에 작용하고 있는 압축응력이 완화 (Relaxation)되어 500 °C에서는 거의 사라졌음을 알 수 있다. 광학적 특성을 측정하기 위하여 700 °C에서 어닐링을 실시한 후 모든 박막에 대해 PL특성을 측정하였다. 어닐링 전에는 PL이 관찰되지 나타나지 않았으나, 어닐링 후에 모든 박막에서 강한 PL을 관찰할 수 있었다. 특히, 300 °C에서 성장하여 어닐링 한 ZnO박막이 가장 우수한 PL특성을 나타내었고, 그림 9에 이 ZnO박막에 대한 Temperature Dependent PL 측정결과와 저온, 상온에서 측정한 PL결과를 나타내었다.

그림 9에서 보듯이 모든 ZnO박막이 결함과 관계된 Peak이 매우 약하게 나타났으며, Band Edge 근처에서 강한 UV Peak을 보였다. 성장된 ZnO박막의 표면을 AFM을 이용하여 측정한 결과, AlN버퍼층을 이용하여 Si(111) 위에 성장시킨 ZnO박막은 수 nm의 RMS roughness를 가지고, 기판온도가 올라갈수록 박막 내에 인가되었던 응력이 완화되었으며, 어닐링을 통해 박막특성이 향상됨을 알 수 있었다.

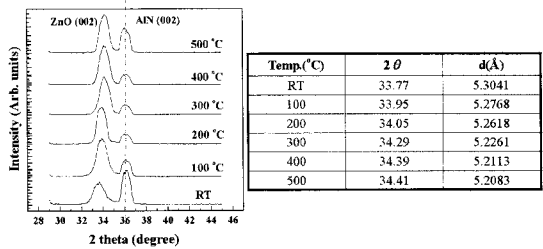
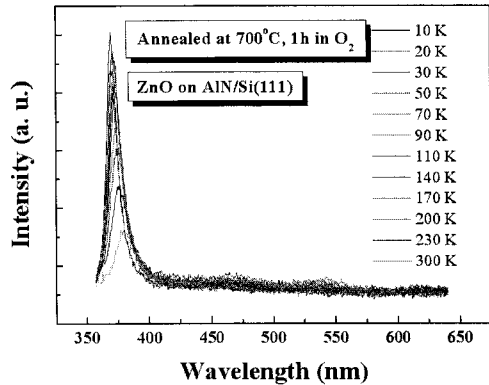
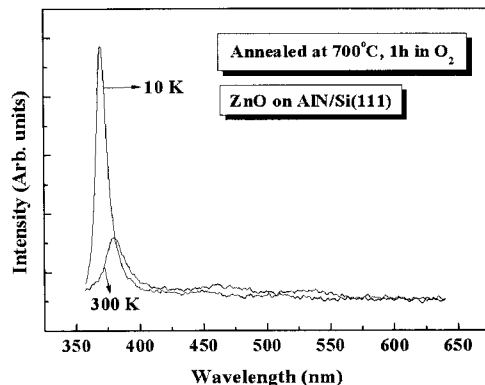


그림 8. 기판온도에 따른 XRD θ-2θ 패턴변화



(a) Temperature Dependent PL



(b) 10 K와 300 K에서의 PL

그림 9. 300 °C에서 성장한 ZnO박막의 PL특성.



5.2 이온건내의 서로 다른 Ar/O<sub>2</sub> 가스 혼합비율의 영향

IBD의 증착 조건 중 이온건의 Ar/O<sub>2</sub> 혼합 비율을 10/0, 7/3, 5/5, 3/7의 네 가지 조건으로 상온에서 ZnO박막을 사파이어 기판(0001) 위에서 성장하였다.

그림 10에서 보는 바와 같이 모든 ZnO박막의 RMS roughness가 4-7 Å 수준의 매우 매끄럽고 균일한 표면상태를 보였다. 특히 Ar/O<sub>2</sub>=7/3 일 때 표면이 가장 매끄럽고 (RMS roughness = 4 Å), XRD Data를 통해 박막 내에 가장 작은 압축응력을 받고 있는 것으로 관찰되었다. 상온에서 성장한 ZnO박막을 800 °C에서 1시간동안 산소분위기에서 어닐링하면, 모든 ZnO박막에서 입자의 크기가 증가하고, 표면의 RMS roughness 값 또한 2.6-3.2 nm로 증가하였다. ZnO ω-rocking Curve (0002)의 FWHM이 상온에서 증착한 박막에 비해 모두 감소한 것과 (002) 면간거리, d의 변화를 통해 ZnO박막이 어닐링 후 결정성이 향상되었음을 알 수 있었다. 또한 어닐링한 모든 ZnO박막의 PL특성을 저온에서 관찰하였다.

그림 11에서 보는 바와 같이 모든 ZnO박막이 강하게 녹색발광을 했으나, 이온건의 Ar/O<sub>2</sub> 혼합가스에 산소가 들어간 박막과 달리 산소가 투입되지 않은 ZnO박막은 더 약한 녹색발광을 하는 것을 볼 수 있다. 이처럼 800 °C의 산소분위기에서 어닐링 하였을 때 산소 공공에 대한 보상이 이뤄지지 않고, Defect와 관련된 발광이 강해지는 현상은 기존 다른 연구팀에서도 관찰하였으며, 이 현상의 이유로 여러 분석을

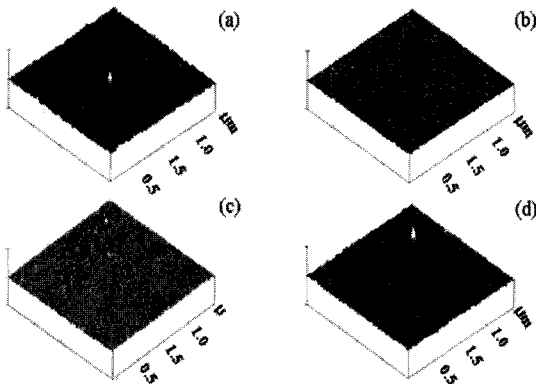


그림 10. 상온에서 증착한 ZnO 박막의 AFM 결과 : Ar/O<sub>2</sub> = (a) 10/0, (b) 7/3, (c) 5/5, (d) 3/7.

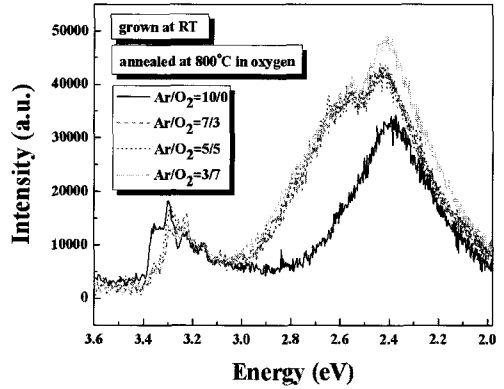
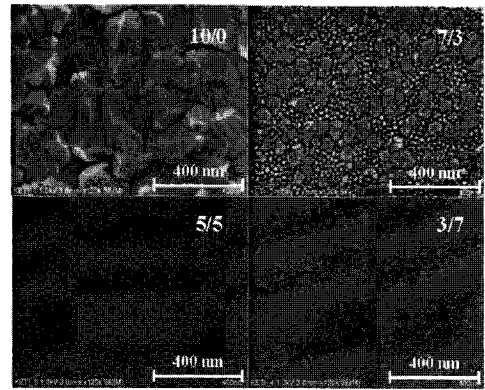
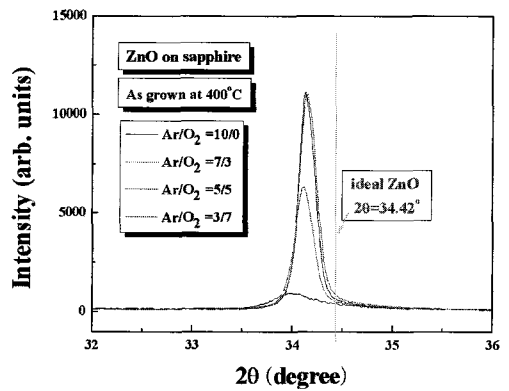


그림 11. 상온에서 성장한 후 어닐링 한 ZnO 박막의 PL (10 K).



(a)



(b)

그림 12. 400 °C에서 성장한 ZnO박막의 SEM표면형상과 XRD패턴.



통해 ZnO가 높은 온도에서 산소를 쉽게 잃는 특성 때문이라고 설명하였다 [57,58]. 본 실험실도 ZnO에서의 이러한 강한 녹색발광현상의 정확한 이유를 설명하기 위해 여러 추가적인 실험을 진행하고 있다.

또한, 그림 12는 ZnO 박막을 사파이어 기판(0001) 위에 Ar/O<sub>2</sub> 혼합가스비율을 변화시키면서, 400 °C에서 성장한 SEM표면현상이다. 400 °C에서 표면의 상태가 산소의 양에 따라 더욱 확연한 차이를 나타내었고, 특히 Ar/O<sub>2</sub> 혼합가스비율이 5/5 일 때 가장 표면이 매끄러웠다. XRD패턴에서도 가장 작은 FWHM ( $2\theta = 0.19^\circ$ )을 나타내었다.

## 6. 향후 연구 주제

ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등을 기반으로 하는 산화물 반도체는 밴드갭이 3 eV 이상으로 가시광선 영역에서 투명한 성질이 있고, 산화물이므로 대기 중에서 물리화학적으로 안정한 성질을 가진다. 1997년, p형 투명 도전성 산화물(TCO)이 발견된 이래로 전자회로를 구성하는 소자가 점차 투명화로 진전됨에 따라 투명 산화물 반도체(TOS)가 새로운 반도체 재료로서 관심이 집중되고 있으며 특히 결정질보다 비정질 투명 산화물 반도체에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 비정질은 결정질에 비해 많은 장점들이 있다. 먼저 반도체의 가장 중요한 성질인 전기전도도를 수 Order까지 변화시킬 수 있으며, 저온에서 대면적으로 성막이 가능하다. 또한 ZnO와 같은 다결정 산화물은 상온에서 성막할 경우에도 Columnar구조를 갖기 때문에 필연적으로 입계와 관련된 문제점을 갖는다. 입계의 존재로 인해 입계가 대기 중에서 가스를 흡착/탈착함으로써 인한 불안정성, Facet형성에 기인하는 박막표면의 거칠기 증가 등의 문제를 야기한다. 마지막으로 비정질 산화물은 근본적으로 입계가 없으므로 보다 균질한 박막 구조를 얻을 수 있고, Gate절연층과 Channel층간의 계면을 보다 평탄하게 할 수 있는 장점이 있다. 그동안 비정질 Si으로 대표되는 기존의 비정질 재료는 1 cm<sup>2</sup>/Vs 이하의 낮은 이동도를 갖는 것으로 인식되어 왔지만, 최근 일본 동경공업대의 Hosono 등은 비

정질 InGaZnO 산화물반도체를 체계적으로 연구하여 10 cm<sup>2</sup>/Vs 이상의 이동도를 얻었고, 이로써 투명 TFT를 향한 새로운 영역을 개척하였다 [44]. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO의 4원계 화합물인 InGaZnO는 다른 비정질산화물반도체와 비교하여 여러 장점을 가진다. 먼저 다른 물질들에 비해 독성이 적은 원료물질을 사용하고, 상대적으로 높은 전자 이동도를 갖는다. Ga의 첨가로 O 공공 형성을 억제할 수 있으며 In을 첨가하여 홀 이동도를 증가시킬 수도 있다. 다음 그림 13은 ZnO에 Ga과 In을 첨가하여 공정상의 자유도를 얻을 수 있는 실험 결과를 정리한 것이다.

이와 같은 다양한 장점으로 본 실험실에서는 IBD와 Sputter를 이용하여 비정질 InGaZnO을 성장한

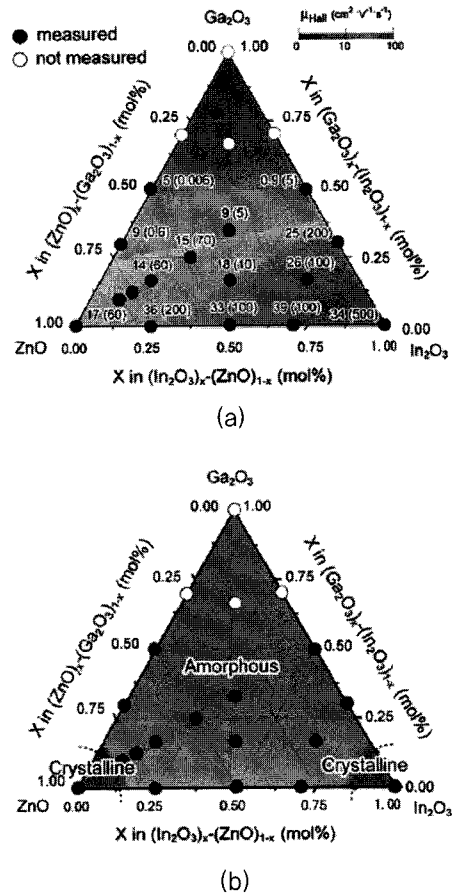


그림 13. ZnO에 Ga과 In을 첨가하여 얻을 수 있는 물리적 특성치 변화에 대한 실험치 [44].

후 이를 TFT채널층에 적용하여 고품위 대면적 투명 TFT소자에 응용하고자 한다. 이를 위해서 일차적으로 IBD를 이용한 고품위 ZnO성장기술을 확보하기 위해 성장조건들을 독립적으로 변화시켜가며 다양한 실험을 진행하고 있다. 앞으로, 확보된 ZnO성장기술을 바탕으로 InGaZnO의 결정성 및 광학적 특성과 In 및 Ga 조성에 따른 Background Doping 농도, 전자 이동도, 비저항 등의 전기적 특성을 연구하고, IBD를 포함 Sputter와 E-beam 등을 이용하여 TFT소자의 제작을 위해 저 누설전류 게이트 절연막 성장기술과 고품위의 투명전극물질에 대한 연구를 진행할 것이다.

## 참고 문헌

- [1] J.-H. Lim et al., "UV electroluminescence emission from ZnO light-emitting diodes grown by high-temperature radiofrequency sputtering", *Adv. Mater.*, Vol. 18, p. 2720, 2006.
- [2] Z. K. Tang et al., "Room-temperature ultraviolet laser emission from self-assembled ZnO microcrystallite thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, p. 3270, 1998.
- [3] H. Ohta et al., "UV-detector based on pn-heterojunction diode composed of transparent oxide semiconductors, p-NiO/n-ZnO", *Thin Solid Films*, Vol. 445, p. 317, 2003.
- [4] B. Sang, A. Yamada, and M. Konagai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 37, p. 206, 1998.
- [5] V. Bhosle et al., "Metallic conductivity and metal-semiconductor transition in Ga-doped ZnO", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, p. 032106, 2006.
- [6] Y. Tomita et al., "Highly efficient p-i-n-type organic light emitting diodes on ZnO:Al substrates", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 910 p. 063510, 2007.
- [7] T. Yamamoto et al., "Physics and control of valence states in ZnO by codoping method", *Physica B*, Vol. 302, p. 155, 2001.
- [8] C. H. Park et al., "Origin of p-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective", *Phys. Rev. B*, Vol. 66, p. 073202, 2002.
- [9] D. C. Look et al., "Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 81, p. 1830, 2002.
- [10] D. C. Look et al., "P-type doping and devices based on ZnO", *Phys. Stat. Sol. (b)*, Vol. 241, p. 624, 2004.
- [11] A. Tsukazaki et al., "Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO", *Nat. Mater.*, Vol. 4, p. 42, 2005.
- [12] J. M. Bian et al., "p-type ZnO films by monodoping of nitrogen and ZnO-based p-n homojunctions", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, p. 4070, 2004.
- [13] H. W. Liang et al., "P-type ZnO thin films prepared by plasma molecular beam epitaxy using radical NO", *Phys. Status Solidi A*, Vol. 202, p. 1060, 2005.
- [14] J. G. Lu et al., "p-type conduction in N-Al co-doped ZnO thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, p. 3134, 2004.
- [15] E. Kaminska et al., "p-type conducting ZnO: fabrication and characterisation", *Phys. Stat. Sol. (c)*, Vol. 2, p. 1119, 2005.
- [16] X. Li et al., "Chemical vapor deposition-formed p-type ZnO thin films", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 21, p. 1342, 2003.
- [17] D. K. Hwang et al., "Study of the photoluminescence of phosphorus-doped p-type ZnO thin films grown by radio-frequency magnetron sputtering", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, p. 151917, 2005.
- [18] V. Vaithianathan et al., "Growth of phosphorus doped ZnO thin films by pulsed laser deposition", *Phys. Stat. Sol. (a)*, Vol. 201, p. 2837, 2004.
- [19] K. K. Kim et al., "Realization of p-type ZnO thin films via phosphorus doping and thermal activation of the dopant", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, p. 63, 2003.
- [20] Z. Q. Chen et al., "Production and recovery of defects in phosphorus-implanted ZnO", *J. Appl. Phys.*, Vol. 97, p. 013528, 2005.
- [21] Y. R. Ryu et al., "Properties of arsenic-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 83, p. 87, 2003.
- [22] D. C. Look et al., "As-doped p-type ZnO produced by an evaporation/sputtering process", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, p. 5269, 2004.
- [23] V. Vaithianathan et al., "Preparation of As-doped p-type ZnO films using a Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>/ZnO target with pulsed laser deposition", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 86, p. 062101, 2005.
- [24] T. S. Jeong et al., "Raman scattering and photoluminescence of As ion-implanted ZnO single crystal", *J. Appl. Phys.*, Vol. 96, p. 175, 2004.
- [25] F. X. Xiu et al., "Photoluminescence study of Sb-doped p-type ZnO films by molecular-beam epitaxy", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 87, p. 252102, 2005.
- [26] J. G. Lu et al., "Control of p- and n-type conductivities in Li-doped ZnO thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 89, p. 112113, 2006.
- [27] Y. J. Zeng et al., "Identification of Acceptor states in Li-doped p-type ZnO thin films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 89, p. 042106, 2006.
- [28] S. S. Lin et al., "p-type behavior in Na-doped ZnO films and ZnO homojunction light-emitting diodes", *Solid State Commun.*, Vol. 148, p. 25, 2008.
- [29] F. Zhuge et al., "Al concentration dependence of electrical and photoluminescent properties of co-doped ZnO films", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 437, p. 203, 2007.
- [30] E. J. Yun et al., "Characterization of Al-As codoped p-type ZnO films by magnetron cosputtering deposition", *J. Appl. Phys.*, Vol. 103, p. 073507, 2008.
- [31] J. H. Kim et al., "Effect of rapid thermal annealing on electrical and optical properties of Ga doped ZnO thin films prepared at room temperature", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 100, p. 113515, 2006.
- [32] B. Bayraktaroglu et al., "High temperature stability of postgrowth annealed transparent and conductive ZnO:Al films", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, p. 032106, 2006.

[33] K. Nakahara et al., "Improved external efficiency InGaN-based light-emitting diodes with transparent conductive Ga-doped ZnO as p-electrodes", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 43, p. 180, 2004.

[34] H. Ohta et al., "Current injection emission from a transparent p-n junction composed of p-SrCu2O2/n-ZnO", Appl. Phys. Lett., Vol. 77, p. 475, 2000.

[35] Y. I. Alivovet et al., "Observation of 430 nm electroluminescence from ZnO/GaN heterojunction light-emitting diodes". Appl. Phys. Lett., Vol. 83, p. 2943, 2003.

[36] A. Osinskyet et al., "MgZnO/AlGaN heterostructure light-emitting diodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 85, p. 4272, 2004.

[37] Y. R. Ryu et al., "Fabrication of homostructural ZnO p-n junctions and ohmic contacts to arsenic-doped p-type ZnO", Appl. Phys. Lett., Vol. 83, p. 4032, 2003.

[38] W. Liu et al., "Blue-yellow ZnO homostructural light-emitting diode realized by metalorganic chemical vapor deposition technique", Appl. Phys. Lett., Vol. 88, p. 092101, 2006.

[39] H. S. Kim et al., "Phosphorus doped ZnO light emitting diodes fabricated via pulsed laser deposition", Appl. Phys. Lett., Vol. 92, p. 112108, 2008.

[40] C. Bayram et al., "A hybrid green light-emitting diode comprised of n-ZnO/ (InGaN/GaN) multi-quantum-wells/p-GaN", Appl. Phys. Lett., Vol. 93, p. 081111, 2008.

[41] K. Nomura et al., "Room temperature fabrication of transparent flexible thin film transistors using amorphous oxide semiconductors", Nature, Vol. 432, p. 488, 2004.

[42] H.-C. Cheng et al., "Transparent ZnO thin film transistor fabricated by sol-gel and chemical bath deposition combination method", Appl. Phys. Lett., Vol. 90, p. 012113, 2005.

[43] N. G. Dhere, "Present status and future prospects of CIGSS thin film solar cells", Solar Energy Mater. Solar Cells, Vol. 90, p. 2181, 2006.

[44] K. Ramanathan et al., "Properties of 19.2% Efficiency ZnO/CdS/CuInGaSe<sub>2</sub> Thin-film Solar Cells", Prog. Photovolt: Res. Appl. Vol. 11, p. 225, 2003.

[45] K. Schulze et al., "Organic solar cells on indium tin oxide and aluminum doped Zinc oxide anodes", Appl. Phys. Lett., Vol. 91, p. 073521, 2007.

[46] P. D. Nsimama et al., "Performance comparison of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells fabricated using RF and DC sputtered ZnO:Al transparent conducting oxides", phys. stat. sol. c, Vol. 5, p. 612, 2008.

[47] V. Bhosle et al., "Gallium-doped zinc oxide films as transparent electrodes for organic solar cell applications", J. Appl. Phys., Vol. 102, p. 023501, 2007.

[48] M. Law et al., "Nanowire dye-sensitized solar cells", Nature Mater., Vol. 4, p. 455, 2005.

[49] F. Quaranta et al., "Dual-ion-beam sputter deposition of ZnO films", J. Appl. Phys., Vol. 74, p. 1, 1993.

[50] A. Valentini et al., "The stability of zinc oxide electrodes fabricated by dual ion beam sputtering", J. Appl. Phys., Vol. 73, p. 1, 1993.

[51] S. Nishizawa et al., "Structural changes in ZnO and NiO

artificial superlattices made by ion beam sputtering", Thin Solid Films, Vol. 302, p. 133, 1997.

[52] W. Li et al., "Characteristics of ZnO:Zn phosphor thin films by post-deposition annealing", Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B, Vol. 169, p. 59, 2000.

[53] R. L. Hoffman et al., "ZnO-based transparent thin-film transistors", Appl. Phys. Lett., Vol.82, p.733, 2003.

[54] Z. Yan et al., "Optical and electrical properties of p-type zinc oxide thin films synthesized by ion beam assisted deposition", Thin Solid Films, Vol.492, p.203, 2005.

[55] N. Y. Yuan et al., "Structure electrical and optical properties of N In codoped ZnO thin films prepared by ion-beam enhanced deposition method", J. Crystal Growth, Vol.290 p.156, 2006.

[56] H.-Y. Tsai, "Characteristics of ZnO thin film deposited by ion beam sputter", J. Mater. Processing Tech., Vol.192, p.55, 2007.

[57] L. V. Azaroff, Introduction to Solids (McGraw Hill, New York, 1960), p. 371.

[58] H. S. Kang et al., "Annealing effect on the property of ultraviolet and green emissions of ZnO thin films", J. Appl. Phys., Vol.95, p. 1246, 2004.

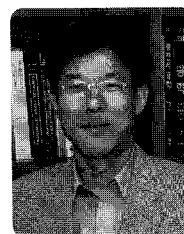
**저자|약력**



**성명 : 김명**

◆ 학력

- 2007년 전북대 신소재공학부 학사
- 현재 전북대 대학원 정보전자재료공학과 석사과정



**성명 : 이인환**

◆ 학력

- 1991년 고려대 재료공학과 공학사
- 1993년 고려대 대학원 재료공학과 공학석사
- 1997년 고려대 대학원 재료공학과 공학박사

◆ 경력

- 1999년 - 2002년 삼성종합기술원 재료소자 Lab 책임연구원
- 2002년 - 2006년 전북대 공과대학 신소재공학부 조교수
- 2006년 - 현재 전북대 공과대학 신소재공학부 부교수
- 2008년 - 현재 예일대 전자공학과 Sabbatical Associate Professor