

## Ampoule-tube 법을 이용한 P와 As 도핑 p형 ZnO 박막의 광학적 특성

소순진, 이은철, 유인성\*, 박춘배\*

(주) 나리지\*온 반도체, 원광대학교 전기전자 및 정보공학부\*

### Optical properties of Phosphorus- and Arsenic-doped p-type ZnO Thin Films with Ampoule-tube Method

Soon-Jin So, Eun-Cheal Lee, In-sung Yoo\* and Choon-Bae Park\*

Knowledge\*On Semiconductor Inc., Wonkwang Univ. School of Electrical Electronic and Information Engineering\*

**Abstract :** To investigate the ZnO thin films which is interested in the next generation of short wavelength LEDs and Lasers, our ZnO thin films were deposited by RF sputtering system. Phosphorus (P) and arsenic (As) were diffused into about 2.1 $\mu$ m ZnO thin films sputtered by RF magnetron sputtering system in ampoule tube which was below 5 $\times$ 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 $^{\circ}$ C during 3hr. We find the condition of p-type ZnO whose diffusion condition is 700 $^{\circ}$ C, 3hr. Our p-type ZnO thin film has not only very high carrier concentration of above 10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup> but also low resistivity of 5 $\times$ 10<sup>-3</sup> $\Omega$ cm.

**Key Words :** P-type ZnO, RF magnetron sputtering, Diffusion, Ampoule-tube

#### 1. 서 론

II-VI족 화합물 반도체인 ZnO는 직접 천이형 반도체이며, 상온에서 3.37eV의 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].

ZnO는 일반적으로 n형 전도특성을 보이며 p형 전도특성을 갖는 ZnO 박막의 성장은 매우 어려운 문제로 알려져 있다[4]. 지금까지 p형 ZnO 박막 제작을 위한 불순물 도핑 방법으로 N[5], P[6], As[2, 3]과 같은 5족 원소를 ZnO 결정에서 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[4]. 그러나 도핑에 대한 재현성 및 특성 부분에 대해 많은 개선이 요구되고 있는 상태이다.

본 연구에서는 고농도의 p형 ZnO 박막 구현을 위해서 RF magnetron sputtering 방법으로 ZnO 박막을 증착하고 Ampoule-tube 방법을 이용하여 P와 As를 기상확산법으로 도핑하여 p-type ZnO 박막을 구현하고 광학적 특성을 검토하였다.

#### 2. 실험

본 연구에서 P와 As 확산에 사용된 undoped ZnO 박막은 RF sputtering 방법으로 ZnO 5N 타겟을 이용하여 n-type GaAs<sub>0.6</sub>Po.4/GaP 2인치 웨이퍼에 약 2.1 $\mu$ m 두께로 증착되었다. 이렇게 증착된 undoped ZnO 박막에 ampoule-tube 방식의 P와 As의 기상확산을 위해 Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>와 ZnAs<sub>2</sub>를 각각 1.5g과 5.5g을 웨이퍼와 함께 ampoule 내에 삽입하고 ampoule의 진공을 고진공인 5 $\times$ 10<sup>-7</sup>Torr까지 유지

시켰으며 산소와 수소를 이용하여 고진공을 유지한 상태에서 밀봉하였다. 밀봉된 ampoule은 P와 As의 확산을 위해 500, 600, 700 $^{\circ}$ C에서 3시간 동안 확산을 진행하였다.

확산공정 이후에 얻어진 ZnO 박막의 미세구조와 결정성을 분석하기 위해 전자현미경(SEM)과 X-선 회절분석(XRD)를 사용하였으며, 전기적 특성 및 캐리어의 거동은 van-der Pauw 구성의 Hall effect 측정으로 수행되었다. 또한, 박막의 광학특성을 분석하기 위해 PL spectra (photoluminescence)를 측정하였으며, 확산에 따른 원소 거동은 SIMS(secondary ion mass spectroscopy)를 이용하였다.

#### 3. 결과 및 검토

이전 연구에서 얻어진 측정 결과[8]에서 XRD 분석결과 모든 시편에서 약 34.3 $^{\circ}$ 에서 강한 주 피크를 보여 (0002) ZnO의 강한 우선 배향 특성을 보였다. Hall effect 측정결과 500에서 600 $^{\circ}$ C로 증가함에 따라 n형 특성을, 700 $^{\circ}$ C에서는 p형 특성을 나타내었다. 캐리어 농도도 기준에 보고되었던 수준(약 4 $\times$ 10<sup>17</sup>/cm<sup>3</sup>) 보다 현저하게 높은 5 $\times$ 10<sup>19</sup>/cm<sup>3</sup> 이상의 값을 보였으며[3], 비저항값에서도 이전에 다른 연구들에서 2~13  $\Omega$ cm 수준인 반면[7], 본 연구에서는 4.72 $\times$ 10<sup>-3</sup>  $\Omega$ cm으로 매우 낮은 값을 보였다.

그림 1. (a)는 확산 온도에 따른 박막의 광학특성을 분석하기 위해 30K에서 측정된 PL spectra를 보여주고 있다. 확산온도가 500과 600 $^{\circ}$ C인 ZnO 박막은 370~420nm 영역에서 강한 PL 강도를 보였으며 700 $^{\circ}$ C에서 확산된 ZnO 박막에서는 370~420nm 영역과 함께 570~700nm 영역에서 PL 특성을 보였다. 570~700nm 영역에 PL은 ZnO 박막 증착을 위한 기판인 GaAs<sub>0.6</sub>Po.4/GaP에 의한 것으로 700 $^{\circ}$ C에서 확산된 ZnO 박막의 두께가 얇아져 기판의 특성이 강하게 나타난 것으로 보인다.

그림 1. (b)는 확산온도가 500과 600 $^{\circ}$ C에서 확산된 ZnO

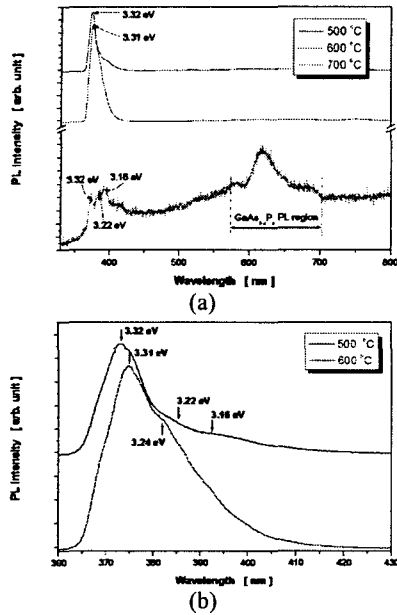


그림 1. ZnO 박막의 PL 특성.

박막에 대해 360~430nm 영역의 PL 스펙트럼을 나타낸 것으로 확산 온도에 따라 스펙트럼의 변화를 확인하였다. 확산 온도가 600°C로 증가함에 따라 3.22와 3.16eV의 PL 강도는 점차적으로 증가하여 확산온도가 500°C의 PL 곡선과는 분명한 차이를 보인다. 따라서 확산온도가 600°C로 되면 주 피크는 3.31eV로 되고 두 번째 피크인 3.24eV 부분이 분명히 나타나 확산온도가 증가함에 따라 에너지가 낮은 피크가 증가함을 알 수 있다. 이는 Ryu 등의 보고 [7]에서 언급된 바와 같이 n형에서 p형으로 전환되면서 장파장쪽으로 주 피크가 이동하고, 장파장쪽의 다른 피크의 강도가 함께 증가하는 것으로 보아 600°C의 확산 시점이 p형으로 전환되는 과정임을 PL 스펙트럼이 보여주고 있다. 그러나 Hall effect 측정에서 n형 특성을 보인 것은 이온반경이 작은 침입형 Zn 이온이 확산되어 활성화된 P 나 As 이온에 비해 더 많기 때 문으로 사료된다.

그림 2는 PL과 Hall effect 측정에서 n과 p 특성이 공유될 것으로 보이는 600°C에서 확산된 ZnO 박막의 SIMS 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림 2에서 우선 p형 도펀트로 활용되는 P와 As 곡선의 형태를 살펴보면, ZnO 박막 표면에서 기판 쪽으로 약 1.5 $\mu$ m 이상 확산되었음을 확인할 수 있다. 다음으로 Zn와 O의 곡선을 보면 ZnO 박막 영역에서 Zn와 O의 감소량에 대해 O는 크게 변화되지 않고 일정하지만 Zn 점차 감소함을 나타낸다. 이는 확산 소스로부터 Zn가 확산되어 ZnO 박막 내로 들어움을 의미한다. 이렇게 들어온 Zn 이온이 P와 As의 양보다 많이 확산되면 침입형 자리 (interstitial site)에 존재하면 도너 역할을 하게 되고 이 때문에 600°C에서 확산된 ZnO 박막이 n형 특성을 나타낸 것이다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 p-type ZnO 박막 제작을 위해 RF 스퍼터링 방법으로 약 2.1 $\mu$ m undoped ZnO 박막을 증착하고

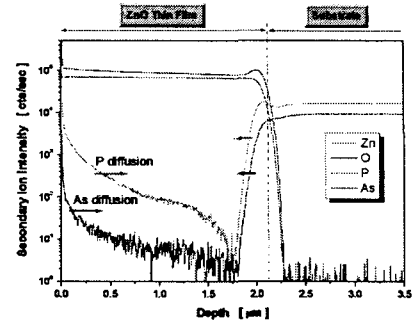


그림 2. ZnO 박막의 SIMS 분석.

Ampoule-tube 방식을 이용해 P와 As을 동시에 확산시켰다. 모든 ZnO 박막에서 강한 (0002) 피크를 보였으며 FWHM 확산 온도가 증가함에 따라 0.304에서 0.25 수준으로 감소하였다. 이는 확산온도가 결정성을 향상시킴을 의미하고 미세구조사진과도 일치한다. Hall effect 분석에서 500°C와 600°C에서 n형으로, 700°C에서 p형으로 전도특성을 나타냈다. 700°C에서 확산되어 얻어진 p-type ZnO 박막은 비저항, 이동도, 캐리어 농도가 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. PL과 SIMS 분석결과 P와 As은 ZnO 박막 내로 확산되어 p형 ZnO 박막 형성에 기여를 하고 있음이 확인되었으며, 600°C에서 확산된 ZnO 박막은 n형의 전기적 특성을 나타내지만 p형의 특성도 함께 내재되어 있음을 알 수 있다. 즉 600°C에서 700°C로 확산온도가 증가하면서 p형으로 전환됨을 이들 분석으로 유추할 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구 결과로 수행되었음.

#### 참고 문헌

- [1] D. C. Look and B. Claflin, Phys. Stat. Sol. (b), Vol. 241, No. 3, p. 624, 2004.
- [2] Y. R. Ryu, W. J. Kim and H. W. White, J. Cryst. Growth, No. 219, p. 419, 2000.
- [3] Y. R. Ryu, S. Zhu, J. D. Budai, H. R. Chandrasekhar, P. F. Miceli and H. W. White, J. Appl. Phys., Vol. 88, No. 1, p. 201, 2000.
- [4] A. V. Singh, R. M. Mechra, A. Wakahara and A. Yoshida, J. Appl. Phys., Vol. 93, No. 1, p. 396, 2003.
- [5] 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, Nature materials., Vol. 4, p. 42, 2005.
- [6] K. K. Kim, H. S. Kim, D. K. Hwang, J. H. Lim and S. J. Park, Appl. Phys. Lett., Vol. 83, No. 1, p. 63, 2003.
- [7] Y. R. Ryu, T. S. Lee, and H. W. White, Appl. Phys. Lett., Vol. 83, No. 1, p. 87, 2003.
- [8] 소순진, 임근영, 유인성, 박춘배, 한국전기전자재료학회 2005년도 하계학술대회논문집. Vol. 6, p. 141, 2005