

Ampoule-tube 법을 이용한 P와 As 도핑 p형 ZnO 박막의 미세구조와 Hall 특성

소순진, 임근영*, 유인성*, 박춘배*
(주) 나리지*온, 원광대학교 전기전자 및 정보공학부*

Microstructures and Hall Properties of p-type ZnO Thin Films with Ampouele-tube Method of P and As

Soon-Jin So, Keun-Young Lim*, In-Sung Yoo*, Choon-Bae Park*
Knowledge*On 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. 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 1.9 μ m at SEM analysis after sputtering process. Phosphorus (P) and arsenic (As) were diffused into ZnO thin films sputtered by RF magnetron sputtering system in ampoule tube which was below 5 \times 10⁻⁷ Torr. The dopant sources of phosphorus and arsenic were Zn₃P₂ and ZnAs₂. Those diffusion was perform at 500, 600, and 700°C during 3hr. We find the condition of p-type ZnO whose diffusion condition is 700°C, 3hr. Our p-type ZnO thin film has not only very high carrier concentration of above 10¹⁹/cm³ but also low resistivity of 5 \times 10⁻³ Ω cm.

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

1. 서 론

II-VI족 화합물 반도체인 ZnO은 직접 천이형 반도체이며, 상온에서 3.37eV의 wide band gap을 가지고 있을 뿐만 아니라, 현재 단파장 영역의 LEDs나 LDs에 널리 사용되고 있는 GaN과 구조적으로나 광학적으로 비슷한 특성을 가지고 있어 광소자 재료로서 많은 주목을 받고 있다[1]. ZnO는 이러한 특성 이외에도 GaN에 비해 여러 가지 장점들이 있는데 이를 정리하면 다음과 같다. ① 매우 낮은 결함 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[2, 3].

ZnO는 일반적으로 침입형 Zn 이온(Zn²⁺)이나 산소 공공 이온 (V_O²⁺)등과 같은 자연적인 도너 이온이 존재하여 n형 전도특성을 보인다. 그러나 자연적인 도너 이온에 비해 억셉터 이온의 낮은 doping 용해도, 결정 내에 결함과 도핑된 억셉터의 복합체 형성, 그리고 doping된 dopant의 침입형 자리에 위치함으로써 전기적인 비활성화 때문에, p형 전도특성을 갖는 ZnO 박막의 성장은 매우 어려운 문제로 알려져있다[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 도

핑 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 5N ZnO 타겟에 RF magnetron sputtering 방법을 이용하여 undoped ZnO 박막을 증착한 후에, 고진공의 Ampoule-tube 안에서 5N의 Zn₃P₂ 와 ZnAs₂ 소스로부터 P와 As을 undoped ZnO 박막으로 기상 확산하였다. Hall effect 측정결과, 700°C의 확산 온도에서 우수한 p-type ZnO의 박막을 얻었다. 이러한 결과는 Ampoule-tube 방법을 이용한 P 와 As의 기상확산법으로 p-type ZnO 박막을 실현시킬 수 있음을 의미한다.

2. 실험

본 연구에서 P와 As 확산에 사용된 undoped ZnO 박막은 RF sputtering 방법으로 ZnO 5N 타겟을 이용하여 약 1.9 μ m 두께로 증착되었다. 증착에서 사용되는 기판은 n-type GaAs_{0.6}P_{0.4}/GaP 2인치 웨이퍼이다. 증착조건은 초기 진공도와 작업 진공도를 각각 2.2 \times 10⁻⁶Torr와 5.2mTorr로 하고, RF power는 360W로 하였으며, 분위기 가스는 질소와 산소를 각각 17sccm과 3sccm으로 설정하였다. 이렇게 증착된 undoped ZnO 박막에 ampoule tube 방식의 P와 As의 기상확산을 위해 Zn₃P₂ 와 ZnAs₂를 각각 1.5g과 5.5g을 웨이퍼와 함께 ampoule 내에 삽입하고 ampoule의 진공을 고진공인 5 \times 10⁻⁷Torr까지 유지시켰으며 산소와 수소를 이용하여 고진공을 유지한 상태에서 밀봉하였다. 밀봉된 ampoule은 P와 As의 확산을 위

해 500, 600, 700℃에서 3시간 동안 확산을 진행하였다.

확산공정 이후에 얻어진 ZnO 박막의 미세구조와 결정성을 분석하기 위해 전자현미경(SEM)과 X-선 회절분석(XRD)을 사용하였으며, 전기적 특성 및 캐리어의 거동은 van-der Pauw 구성의 Hall effect 측정으로 수행되었다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 확산공정이 없이 스퍼터된 undoped ZnO 박막과 확산 온도가 각각 500, 600, 700℃에서 3시간 확산된 ZnO 박막의 표면을 SEM으로 분석한 것이다. 확산 온도가 600℃까지의 박막은 길쭉한 형태의 큰 결정립과 작은 결정립이 공존하였다. 600℃까지 확산온도가 증가함에 따라 큰 결정립의 변화는 없었으나, 작은 형태의 결정립의 경우 확산 온도에 따라 거칠기가 완화되고 결정립의 크기도 증가하는 경향을 보였다. 또한, 확산온도가 700℃인 박막의 표면은 기존의 표면 형태와 현저하게 다른 형태를 보였다. 이는 확산 온도에 의해 ZnO 박막이 재결정화되고 확산온도가 600℃부터 700℃ 사이에서 상의 변화가 크게 일어남을 나타낸다.

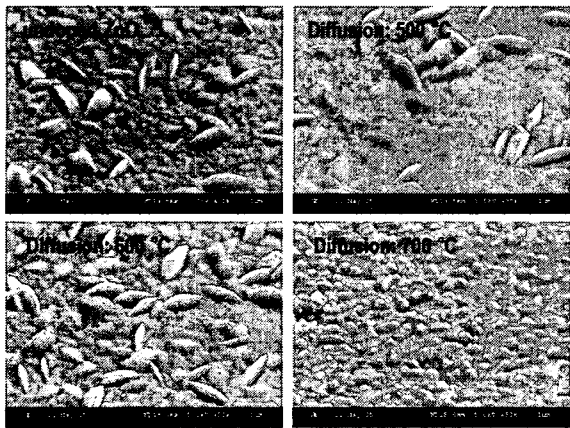


그림 1. ZnO 박막의 미세구조.

표 1은 XRD와 Hall effect 측정에서 얻어진 결과를 정리한 것이다. XRD 분석결과 모든 시편에서 약 34.3°에서 강한 주 피크를 보여 (0002) ZnO의 강한 우선 배향 특성을 보였다. (0002) ZnO 주 피크의 분해능을 증가하여 FWHM을 분석하였는데, 확산온도가 증가함에 따라 0.3 정도의 FWHM은 0.25 정도로 낮아지는데 이는 확산온도에 의해 결정성이 향상되었음을 의미한다. Hall effect 측정결과 확산공정이 없었던 undoped ZnO 박막에서는 저항이 높아 분석되지 않았고, 500에서 600℃로 증가함에 따라 n형 특성을, 700℃에서는 p형 특성을 나타내었다. 이는 p-type을 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[3], 비저항 값에서도 이전에 다른 연구들에서 2~13 Ωcm 수준인 반면[7], 본 연구에서는 4.72×10^{-3} Ωcm으로 매우 낮은 값을 보였다.

표 1. ZnO박막의 XRD와 Hall effect 의 분석.

D.T. [°C]	undoped	500	600	700	
XRD FWHM [°]	0.304	0.229	0.231	0.249	
Hall effect	비저항 [Ωcm]	—	2.24×10^{-2}	7.47×10^{-3}	4.72×10^{-3}
	이동도 [cm^2/Vs]	—	43.78	25.57	19.04
	캐리어 농도 [cm^{-3}]	—	6.36×10^{18}	3.27×10^{19}	6.94×10^{19}
	Type	—	N	N	P

4. 결론

본 연구에서는 p-type ZnO 박막 제작을 위해 먼저 undoped ZnO 박막을 RF 스퍼터링 방법에 의해 증착하였다. 이렇게 얻어진 undoped ZnO 박막의 두께는 약 1.9μm를 보였다. 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℃와 600℃에서 n형으로, 700℃에서 p형으로 전도특성을 나타냈다. 700℃에서 확산되어 얻어진 p-type ZnO 박막은 비저항, 이동도, 캐리어 농도가 각각 4.72×10^{-3} Ωcm, 19.04 cm^2/Vs , $6.94 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 로 분석되었다. 이러한 결과는 본 연구의 p형 ZnO 박막이 광소자로 활용 가능한 수준의 전기적 특성임을 나타낸 것이다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 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.