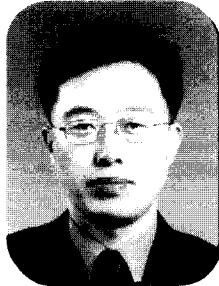




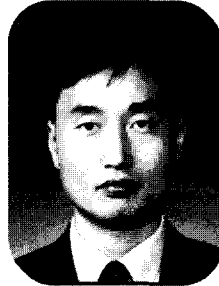
ZnO의 발광소재 응용



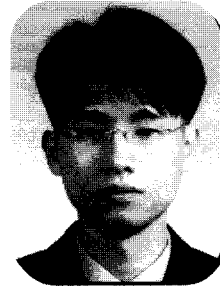
박영식
한국광기술원
책임연구원



한명수
한국광기술원
선임연구원



고향주
한국광기술원
연구원



송봉석
MPL at UIC
교환연구원

1. 서론

지난 십년동안 정보산업의 지속적인 고속성장과 맞물려 단파장 광소자와 고출력, 고주파 전자소자의 성능에 대한 사양이 날로 높아 감에 따라 그 어느 때보다 소자 제조 공정에서 고품위 박막 성장이 중요한 위치를 차지하게 되었다. 자연스럽게 연구자들은 이러한 소자에 대한 높은 요구를 충족시키기 위해 기존 발광소재(GaN, 6H-SiC)를 근간으로 소자의 성능을 개선하려는 노력 뿐 아니라 기존 물질의 한계를 극복할 수 있는 새로운 발광소재에 대해 관심을 갖게 되었다. 현재 가장 유력한 대체물질로 주목받고 있는 ZnO는 GaN와 동일한 Wurzite(Haxagonal) 구조로서 오래 전부터 배리스터, 압전소자, SAW필터, 투명전극, 형광체, 가스센서, 화장품 등 셀 수 없이 많은 분야에 쓰이고 있다. 오히려 이러한 다결정형태의 다양한 용도로 인하여 발광소재로서 ZnO의 가능성이 주목받지 못하는 결과를 초래하였다. 그러나 최근 ZnO는 기판용 단결정 성장[1] 및 에피 박막 성장 기술의 발달로 고품위 박막 제조가 가능해지면서[2-10] 주목받기 시작했다. 사실 발광소재로서 ZnO는 경쟁물질인 GaN에 비해 몇가지 장점을 가지고 있다; (1) ZnO의 자유 엑시톤 결합에너지는 60meV로서 GaN의 결합에너지

(21-25meV)에 비해 월등히 높고, (2) 동종의 기판이 존재하고, (3) 습식식각이 가능하며, (4) 방사선의 노출에 강하다.

2. ZnO 박막 성장

ZnO 발광소자 제조를 위한 고품위 박막 성장 기술은 크게 p-n 접합 형성을 위한 고농도 p형 박막의 성장, 고휘도 제품의 제작을 위한 밴드갭 엔지니어링 및 MQW 구조 성장, 박막 자체의 품위를 높이기 위한 기술 등으로 나눌 수 있다.

박막 성장 기법 별로 볼 때 MBE를 사용하여 높은 운송자 농도(10^{18}cm^{-3})와 이동도($120 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)를 갖는 ZnO 에피박막 및 3원계 합금박막과 초격자 성장에 성공함으로써 현재까지 가장 신뢰할 만한 성장 기법으로 평가받고 있다. 그러나 GaN의 경우처럼 향후 발광소자 양산을 위해 MBE성장기법을 대체할 지도 모를 MOCVD기법은 개발단계에 있으며 중간정도의 운송자 농도($4 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$)와 높은 이동도($50 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)를 갖는 박막을 성장하는데 성공하였다. 또한 많은 연구그룹들에서 보편적으로 사용되고 있는 스퍼터링법은 성장 후 후속 열처리를 필요로 하며, 얻어진 박막의 표면은 거칠지만 대체로 우수한 전기적, 구조

적 특성을 보이고 있다.

2.1 p형 ZnO 박막 성장

ZnO계 발광소자 구현에서 가장 핵심적인 문제로 제시되고 있는 것은 p형 전도거동을 보이는 박막제조가 용이하지 않다는 것이다. 이와는 달리 n형 ZnO 박막은 쉽게 제조되고 있다. 도핑을 하지 않고도 ZnO는 박막성장 후 산소공공(V_O)에 의한 자유전자의 생성으로 말미암아 n형 전도거동을 보인다. 경우에 따라 침입형 아연원자(i_{Zn}) 혹은 수소불순물로 인해 n형이 더욱 심화되며, III족 원소인 Al, Ga, In 등을 도핑할 경우 매우 안정적인 n-ZnO를 제조할 수 있다.

p-ZnO를 제조하기 위해 p형 불순물을 첨가할 경우 원래(background)의 n형 운송자 농도가 매우 높아 자체보상(self compensation) 효과로 인하여 p형 전도특성을 발현하기 어렵다. p형 전도특성 발현을 위해 자체보상을 증가하는 과량의 p형 불순물을 첨가할 경우 ZnO내 불순물 고용한도가 제한되어 있어 과량의 불순물 첨가가 어렵게 되어 소기의 목적을 달성할 수 없다. p형 불순물 첨가량을 최소화하기 위해서는 자체 n형 운송자 농도, 즉 자유전자 농도를 최소화할 필요가 있으며, 이를 위해 ZnO 박막 증착 중 산소 분압을 조절하여 n형 운송자 농도를 줄이는 방안이 있으나 이 경우에도 한계가 있다. 더욱이 이러한 증착조건에서는 고품위의 박막을 제조하기가 어렵게 된다는 문제가 발생한다. 따라서 적절한 p형 불순물과 도핑방법을 찾는 것이 가장 중요한 관건이다.

미량의 NH_3 를 수소 운송자 가스와 혼합하여 화학 기상증착(CVD)기법으로 ZnO 박막을 제조할 경우 N이 도핑된 다결정질의 p-ZnO 박막이 형성되었으며, 이 p-ZnO 박막의 운송자 농도는 $1.5 \times 10^{16}/cm^3$, 운송자 이동도는 $12cm^2/V \cdot s$, 비저항(resistivity)은 $34\Omega \cdot cm$ 이었다. 이러한 값들은 발광소자 구현에 요구되는 물성에는 못 미치지만 적절한 도핑에 의해 p-ZnO 박막을 제조할 수 있다는 가능성을 제시한다. 보다 효율적인 p 도핑 방법은 1999년 일본 오사카 대학의 야마모토 그룹에 의해 새로운 전기를 맞게 되었다. 야마모토 그룹은 제일원리(frist principle) 계산을 이용한 이론적 전개과정을 통해 도우너(donor) 역할을 하는 III족 원소인 Al, Ga, In 등과 억셉터(acceptor) 역할을 하

는 N, Li, As 등을 동시도핑(codoping)하는 것이 운송자 농도와 운송자 이동도가 향상된 저저항 p형 전도 특성을 보이는 ZnO 박막 제조에 가장 유리함을 이론적으로 제시하였으며, 가장 이상적인 도우너 및 억셉터 조합으로 Ga (혹은 Al)-N (혹은 Li)을 제안하였다.[11] 이후 많은 연구그룹에서는 이 제안을 따라 동시도핑으로 p-ZnO 박막을 제조하고자 시도하고 있다. 미국의 미주리주립대학에서는 Zn 도핑된 GaAs 기판에 ZnO 박막을 레이저증착법으로 증착할 경우 기판의 As이 ZnO 박막에 확산되어 As 도핑된 p-ZnO 박막이 형성되며 그 위에 Al 도핑된 n-ZnO 박막을 형성시키는 p-n junction을 구현하였다. (그림 1 참조) 이때 p-ZnO 박막의 운송자 농도는 $10^{16}-10^{20}/cm^3$, 이동도는 $0.1-50cm^2/V \cdot s$ 로 보고되었다.

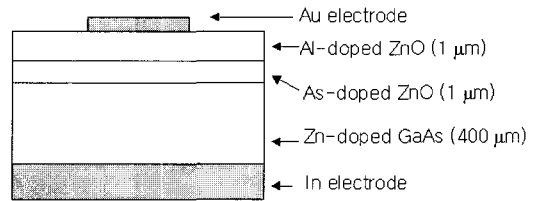


그림 1. ZnO p-n junction 개략도.

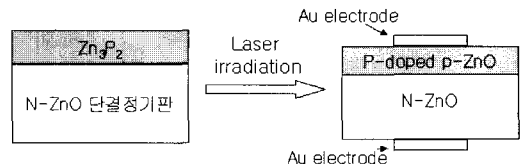


그림 2. 레이저조사를 이용한 p-n ZnO 다이오드 구현.

그림 2에서 보인 것처럼 n-ZnO 단결정 기판에 일반적인 진공증착(vacuum evaporation)으로 35nm 두께의 Zn_3P_2 박막을 증착시킨 다음 엑시머레이저로 Zn_3P_2 박막층을 조사할 경우 Zn과 P원자가 n-ZnO 단결정으로 확산되어 p 도핑된 p-ZnO 층이 n-ZnO 단결정 기판의 상층부에 형성됨을 발표하였다. 이때 형성된 p-ZnO/n-ZnO에 각각 Au 전극을 증착시킨 구조의 I-V 곡선은 그림 3에 나타내었듯이 명확한 p-n 다이오드 특성을 보였으며, 110K에서 EL(electroluminescence) 관찰에 성공하였다.

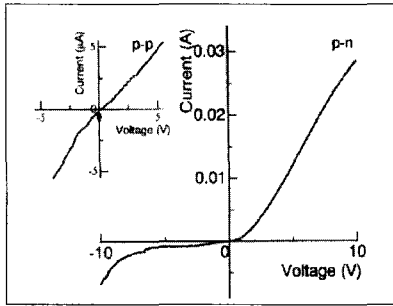


그림 3. 레이저 조사로 형성된 p-n ZnO 다이오드의 전류-전압 특성.

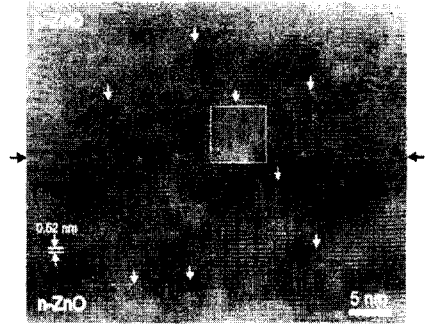


그림 4. 에피 p-ZnO 박막과 n-ZnO 단결정기판으로 형성된 p-n 다이오드의 계면부 고분해능 투과전자현미경 사진.

일본 오사카 대학의 가와이그룹은 ZnO p-n 다이오드 구현에서 의미있는 몇 가지 성과들을 이루었다.[12] 이 연구그룹은 레이저증착법으로 도우너인 Ga와 엑셉터인 N을 동시 도핑하면서, 특히 N₂O 가스를 ECR(electron cyclotron resonance) 플라즈마 소스를 통과시켜 N 도핑을 시키는 방법으로 운송자 농도 $4 \times 10^{19}/\text{cm}^3$, 비저항 $2\Omega \cdot \text{cm}$, 운송자 이동도 $7 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 인 p-ZnO 박막을 유리기판에 제조하였다. 여기서의 중요한 기술적 진보는 엑셉터 역할을 하는 N을 도핑하기 위해서 N₂ 가스를 사용할 경우 플라즈마 등의 방법으로 활성화시킨다 하더라도 엑셉터 역할을 하는 N 도핑이 어렵게 되고 대신 N₂O 가스를 플라즈마로 활성화할 경우 원활한 N 도핑이 이루어진다는 것이다. 이러한 증착방법을 실제 소자구현에 적용하여 Au 전극/p-ZnO (에피박막)/n-ZnO (단결정기판)/In 전극 구조로 된 p-n 다이오드를 구현하여 상온 EL 관찰에 성공하였다. 실제 소자적용을 위해서는 많은 문제점들이 있지만 400-1000 nm 파장대 넓은 범위의 빛이 발광되어 동종에피택시 p-n 접합 구현의 가능성을 보여주었다. 그림 4에 가와이 그룹에서 제조한 에피박막 p-ZnO/단결정 n-ZnO의 투과전자현미경 사진을 나타내었다. 매우 양호한 동종에피택시 p-n 접합이 형성되었음을 알 수 있으며, 향후 결합밀도가 최소화되는 박막공정이 개발된다면 ZnO계 발광소자 개발이 매우 근접해 있음을 알 수 있다.

일본의 Aoki 그룹은 산소 분위기에서 ZnSe 에피택시 박막을 열산화시켜 형성된 ZnO 에피택시 박막에 엑시머 레이저(KrF; 248 nm, 인가 펄스: 폭 20 ns, 에너

지 밀도 $0.5 \text{ J}/\text{cm}^2$)를 사용하여 안티몬 도핑을 형성할 수 있었다.[13] 그들은 일반적인 진공증착에 의해 30 nm정도의 안티몬을 ZnO 표면에 증착하고 높은 산소 압력($3.1 \times 10^5 \text{ Pa}$) 하에서 엑시머 레이저를 조사함으로써 p형 도핑을 하였다. 이 박막의 운송자 이동도는 $1.5 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이고 운송자 농도는 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 그리고 비저항은 $8 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 이었다. 중국의 한 연구그룹은 DEZn과 산소 라디칼 소스를 사용하여 MOCVD법에 의해 도핑되지 않은 ZnO 박막과 질소가 도핑된 ZnO 박막을 성장하였다. 도핑하지 않은 박막 성장시에는 산소를 10 sccm으로 유입시킨 반면에 도핑시에는 산소와 질소의 혼합 가스를 1:1의 비율로 유입시켰다. 결과적으로 박막은 좋은 광학적 성질을 지니고 있고 라만 스펙트럼으로부터 박막에는 거의 잔류 응력이 존재하지 않음을 알 수 있었다. 일반적으로 ZnO의 p형 도핑은 엑셉터 에너지 준위가 너무 높고, 도판트의 자체보상과정으로 인하여 쉽지 않으며 재현성이 좋지 않은 점등의 문제점을 안고 있다.

다른 연구그룹은 Ga과 N을 동시도핑 함으로써 p형 ZnO의 전기 전도도를 상당한 수준까지 개선할 수 있었다. 미국 미주리의 연구그룹은 PLD법에 의해 GaAs 기판위에 성장된 ZnO 박막을 35 mTorr의 산소 분위기에서 300-450°C로 가열하여 기판의 As를 ZnO 박막으로 확산시킴으로써 p형 ZnO를 육성하였다. 후에 그들은 As의 열확산 대신 As valved cracker를 사용하여 보다 안정된 p형 도핑 공정을 개발하였다.

미국의 Wake Forest 대학에서는 적절한 불순물 도

핑으로 p-ZnO 박막을 제조하는 시도와는 달리 일체의 도핑을 하지 않고 박막증착시 산소분압만의 적절한 조절로 p-ZnO 박막을 성공적으로 제조하였다. 스퍼터링법으로 ZnO 박막을 증착할 경우 O₂/Ar 가스의 비율을 조절하여 그림 5에 나타내었듯이 산소분압이 낮을 경우는 n-ZnO 박막이 형성되고 이와는 반대로 산소분압이 높을 경우는 p-ZnO 박막이 형성되었다. 가장 좋은 물성을 지닌 p-ZnO 박막의 경우 운송자 농도 $9 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, 비저항 $3\Omega\cdot\text{cm}$, 운송자 이동도 $2-3 \times 10^{-2}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이었으며, Si 기판에 산소분압만의 순차적 조절로 n-ZnO 박막과 p-ZnO 박막을 동종접합시키고 Al과 Au를 p와 n의 전극재료로 사용하여 turn-on-voltage가 1V 정도인 p-n 접합을 구현하였다. 이 결과는 스퍼터링이라는 가장 범용적이면서 실제 소자 생산시 경쟁력있는 증착방법으로 특별한 도핑 공정없이 산소분압만의 조절로 p-n 접합을 구현할 수 있는 가능성을 제시하였다.

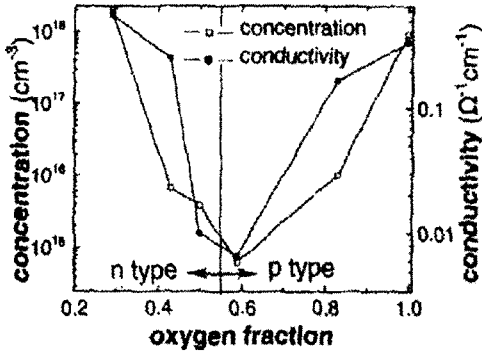


그림 5. 스퍼터링 챔버내 산소분압과 운송자 농도 및 전기전도도.

2.2 밴드갭 조절 및 MQW 구조 성장

ZnO LED는 원리적으로는 p-n junction과 Ohmic 전극만 갖추면 기본적으로 가능하다. 그러나 현재 기술이 성숙단계에 접어든 III-V족 GaN계열 화합물 반도체를 기본으로 한 발광다이오드구현의 기술전개과정을 살펴본다면 p-ZnO 박막을 제조할 수 있는 기술들이 확립된다하더라도 단순한 p-n junction만으로 고효율 발광특성을 지닌 ZnO계 LED 소자를 구현하

기는 어려울 것으로 판단된다. 결국 이중이종구조(double heterostructure)로 소자를 구성하거나, 그림 6에 보인 바와 같이 일본 Nichia사에서 적용하고 있는 녹색 GaN계 LED 적용 단일양자우물(single-quantum-well, SQW) 구조와 유사한 양자우물구조를 적용할 수밖에 없을 것으로 판단된다.

그림 7에 LD 구조의 발전추이를 나타내었듯이 ZnO

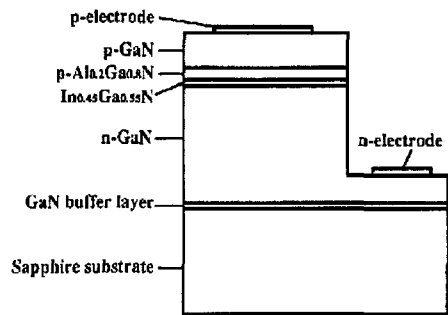


그림 6. 일본 Nichia사에서 적용하고 있는 녹색 LED용 SQW 구조(단일양자우물).

박막의 LD 소자 적용을 위해서는 양자우물구조에 관련된 기술개발이 필수적이다. 따라서 고효율 ZnO계 발광소자 구현을 위해서는 3.37 eV의 밴드갭 에너지를 지닌 ZnO의 밴드갭 크기를 적절히 조절하는 밴드갭 엔지니어링이 필수적인 기술이며, 양자우물구조 형성에 관련된 기술도 동시에 확보되어야 한다.

이종접합은 화합물 반도체를 사용하는 광·전자 소자의 핵심적인 구조로서 이들 소자를 제조하기 위해서는 필연적으로 엑시터 및 도우너 에너지 준위를 엔지니어링 할 필요가 있다. Ohtomo 그룹은 ZnO 계열 UV 발광소자를 목적으로 Mg 삼원합금(Mg_xZn_{1-x}O)을 사용하여 밴드 갭 에너지를 조절할 수 있었다.[14] 이때 Mg_xZn_{1-x}O 합금은 PLD법에 의해 제조되었다. Mg의 조성이 X=0.33일 때 상온에서 3.99 eV이며, X≥0.36 영역에서 MgO가 편석되었다. Mg_xZn_{1-x}O의 격자는 Mg의 조성이 증가함에 따라 a축 방향으로 수축하고 c축 방향으로 팽창하며 격자 상수의 변화는 1% 내외로 그리 크지 않았다. 4.2 K에서 3.36 eV(X=0)로부터 3.87 eV(X=0.33)에 이르는 파장영역에서 이들 박막의 PL피크가 관측되었다. 이것은 커다란 격자상

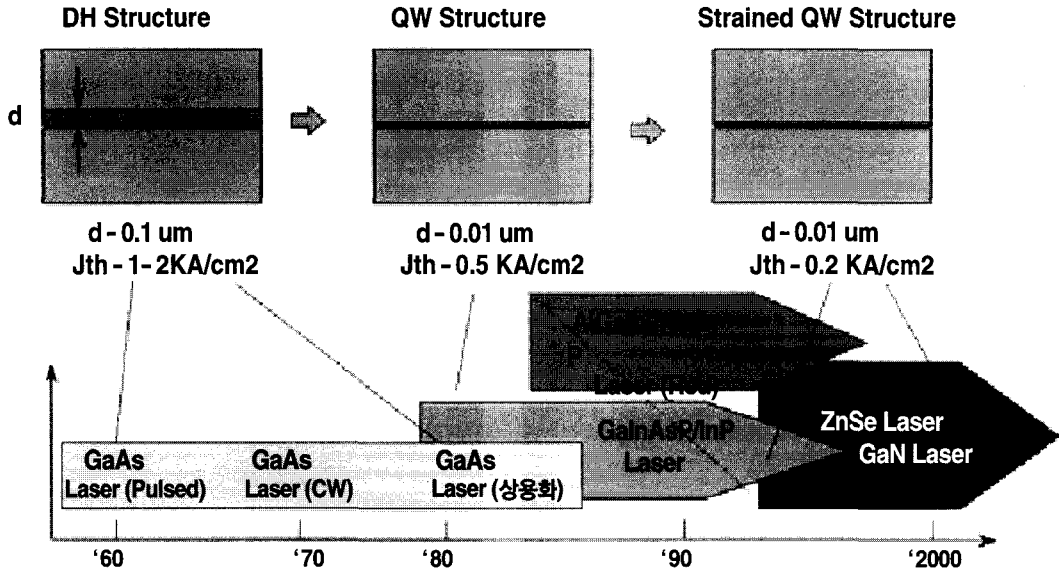


그림 7. Laser Diode 구조 발전 추이.

수의 변화없이 높은 결정성을 유지한 채 에너지가 큰 쪽으로 밴드 갭 변조가 가능하다는 것을 의미한다.

ZnO의 밴드갭 에너지를 조절하기 위해서 ZnO내에 MgO(8.2 eV)와 CdO(2.0 eV)를 적절하게 고용시켜 가시광선 및 자외선 영역의 파장에 해당되는 밴드갭 에너지를 확보하고자 기술개발이 진행되고 있다. 대부분의 연구는 단파장 영역의 광원을 확보하기 위해서 MgO를 첨가하여 밴드갭 에너지를 증가시키는 방향으로 진행되고 있다. $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 경우 X의 조성을 체계적으로 변화시키면서 Laser-MBE 법으로 박막을 증착할 경우 밴드갭 에너지가 4.0 eV까지 증가하는 것으로 알려져 있다. 이때 다량의 Mg가 첨가될 경우 ZnO 결정격자내의 Mg 치환 고용도가 한계가 있어 제2상이 석출하게 된다. 따라서 Mg 고용량을 더욱 높여 밴드갭 에너지를 증가시키는 방안들이 모색되어야 할 것이다. 또한 밴드갭 에너지를 낮추는 방향인 CdO 첨가에 대한 연구는 현재까지 전무한 상황이다.

ZnO/ZnMgO 초격자(superlattice)를 기본으로 한 양자우물구조에 대해서는 일본 동경공대에서 괄목할 만한 성과들을 발표하고 있다. 이 그룹은 처음으로 $Al_2O_3(0001)$ 단결정 기판에 ZnO박막을 buffer층으로 증착하고, 그 위에 ZnO/ZnMgO 양자우물구조를

laser-MBE법으로 증착하는데 성공하였다. 이 그룹은 ZnO 박막내의 결함 잔존을 더욱 최소화하기 위한 방안의 하나로 ZnO와 격자부정합이 거의 없는 $ScAlMgO_4$ 단결정 기판상에 buffer층 없이 직접 ZnO/ZnMgO 양자우물구조를 구현하여 상온 stimulated 방출 및 lasing 특성을 확인하였다.[15]

신뢰성 높은 상온 lasing 특성을 나타내는 양자우물 구조 소자를 확보하기 위해서는 결함 없는 에피택시 박막성장기술이 요구된다. 이를 위해서는 다층구조 형성 시 필연적으로 발생하는 박막 내 스트레인 제거가 필수적이며 이에 대한 모델링 및 시뮬레이션을 통한 연구가 동시에 진행되어야 할 것으로 판단된다.

2.3 고품위 박막의 성장을 위한 노력

최근 일본의 ROHM사와 ETL(Electrotechnical Laboratory)은 고순도의 Zn 소스와 산소 라디칼(O^*) 소스를 사용하여(일명 Plasma-enhanced or assisted MBE법이라 칭함) 사파이어 기판 위에 ZnO을 에피택시 성장하였다. ETL과 ROHM사는 잔류 결함을 줄이고 에피택시 박막의 품질을 높이려는 노력의 결과로서 다음과 같은 독창적인 성장 방법을 개발하게 되었다: (1) 사파이어의 a-면 위에 성장 (2) 저온의 버퍼층

사용 (3) ZnO의 고온 성장. 그들은 이런 방법으로 성장한 ZnO 에피택시 박막의 운송자 농도는 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 이고, 운송자 이동도는 $120 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이었다.

일본의 연구자들은 MBE법으로 성장된 에피택시 박막 위에 MOVPE법을 사용하여 동종 에피택시 성장을 시킴으로써 ZnO 박막의 질을 개선하였다. 처음에는 많은 연구자들이 투명전극과 표면 음향파 소자를 목적으로 MOVPE 방법에 의한 ZnO 박막 성장을 연구·개발하였다. 또 다른 일본 연구그룹은 RF플라즈마 산소 라디칼 소스 대신 ECR(electron cyclotron resonance) 소스를 사용하여 낮은 기판 온도에서 고품질의 ZnO 박막을 얻을 수 있었다. 일반적으로 ECR 소스는 낮은 가스 압력에서 보다 많은 양의 활성화 원자들을 생성함으로써 낮은 온도에서 고품질의 산화물 또는 질화물 박막을 성장할 수 있다고 알려져 있다.

지금까지 에피택시 ZnO 박막의 고품질을 확보하려는 노력의 대부분은 Plasma-enhanced MBE, Laser MBE 혹은 PLD 등의 방법에 집중되어 있었다. 그러나 산업적인 응용 면에서는 특히 그것이 경제적인 문제와 결부된다면 MOCVD가 MBE에 비해 더 많은 장점을 갖는다. 독일의 연구그룹은 전구체로서 diethylzinc, DEZn $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}]$,와 iso-propanol, i-PrOH $[(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}]$ 을 사용함으로써 MOCVD법에 의해 고품질의 ZnO 동종 에피택시 박막을 성장하였다.[16] 그들은 또한 기판으로서 ZnO 외에 사파이어 c-면과 GaN 템플레이트를 사용하였다. 예상대로 결정의 질적인 면에서나 광학적 성질에서 동종 에피택시가 가장 우수하다. 사파이어 위에 성장된 박막의 전기적 특성은 다음과 같다; 상온에서 진성 운송자 농도는 $3 - 4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 이고 이동도는 $50 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이다.

MOCVD 공정에서 주목할 것은 반응조의 낮은 압력에서 미리 반응이 일어나는 것을 방지하기 위해 산소의 소스로서 O_2 나 H_2O 대신 알코올을 사용하였다는 점이다. 이러한 부적절한 반응은 증착되어야 할 입자들이 역으로 기판으로부터 거슬러 올라가게 만든다. 이 공정에서 사용한 알코올은 DEZn과 중간 생성물인 alkylzinc alkoxide를 형성하여 기판 표면에 증착되기 전에 기상으로 존재함으로써 적당한 성장률로 ZnO 박막을 성장시키기 위한 결정적인 변수는 반응조의 압력일 것이다. 기판에 따른 차이는 없었고 최대

성장률은 400 mbar의 압력에서 얻어졌다. 이때 2 인치 웨이퍼 내에서 박막 두께의 차이는 10% 이내 이었다. 400 mbar보다 낮은 영역의 압력에서는 성장률이 급격히 떨어지는 데, 그 이유는 낮은 압력에서 DEZn과 i-PrOH의 평균자유행로(mean free path)가 길어짐으로 ZnO 증착에서 필수적인 중간 생성물, 즉 alkylzinc alkoxide를 충분히 생성할 수 없다는 것이다. 적정 압력보다 높은 영역에서도 성장률은 감소한다. 이때 기판으로부터 치솟아 오르는 백색 입자가 관측된 것으로 미루어 보아 높은 압력에서는 기상이 고갈되는 것으로 추정할 수 있다. 500 mbar 이상에서는 증착된 박막의 두께가 불균일하므로 성장률을 측정할 수 없었다.

3. ZnO 발광소자 공정

현재 국내·외 학계는 발광소자 공정보다는 주로 MBE, PLD, 스퍼터링법, MOCVD 등의 증착기법을 이용한 고품위 박막 성장에 연구 개발을 집중하고 있는 현실임으로 소자제작에 필요한 공정기술 즉 선택적 도핑, 전극접합, 식각기술, 절연막 형성 등은 p-ZnO 박막 성장의 어려움과 더불어 아주 초보적인 단계에 머물고 있는 상황이다. 그러나 ZnO 발광소자 개발에 있어서 공정기술의 중요성을 고려해 볼 때 앞으로 매우 활발한 연구가 진행될 것으로 생각된다.

3.1 전극형성

발광소자 또는 전자소자를 제작할 경우 원하는 고효율 소자특성을 얻기 위해서는 고품위 에피박막 성장과 더불어 금속 전극접촉 특성의 향상이 매우 중요하다. 전극접촉 특성은 발광소자의 동작전압과 동작 전류 값에 영향 미치고 전자소자 경우 항복 전압과 누설전류 등을 결정한다. 소자제작에 이용되는 전극 접촉은 크게 정류성 접촉(Schottky contact)과 저항성 접촉(ohmic contact)으로 구분된다. 접촉저항(contact resistance)의 최소화를 실현하기 위해서는 반도체의 특성에 적합한 일함수를 갖는 금속선택이 중요하다. 이에 더하여 금속을 증착하기 전 초기 전처리 과정을 수행함으로써 접촉저항특성을 향상시킬 수 있다. 전극물질의 증착은 E-beam evaporator, thermal evaporator, 스퍼터링 등의 물리적 증착법이 이용된다.



3.1.1 저항성 접촉(Ohmic contact)

광소자 작동 시 오믹특성이 좋지 않으면, 금속과 반도체 사이에 접촉저항이 커지게 되고, 이로 인하여 carrier injection rate가 떨어지고 계면에서의 열적 손실이 증가하게 되어 소자의 발광 효율 및 양자 효율이 떨어지는 등, 전기적, 구조적, 광학적 특성에 큰 손상을 주게 되므로 접촉저항을 최소화시키는 것이 매우 중요하다. n-ZnO 단결정의 저항성 접촉을 위해서 사용되는 전극물질로는 Al, Ti, ITO처럼 작은 일함수를 갖는 물질과 O₂를 이용한 열처리 공정을 통하여 ZnO 단결정과 전극물질간의 n형 전도성 산화물을 형성시키는 물질이 중요한 전극 물질로 연구되고 있다.[17]

이에 비해서 p-ZnO의 경우에는 오믹 접촉 연구가 현재까지 단 한 건도 보고되고 있지 않다. 특히 고농도의 캐리어를 갖는 p-형 ZnO 박막 성장이 어렵고 p-형 오믹접촉에 적합한 큰 일함수를 갖는 금속이 존재하지 않기 때문에 고품위 오믹전극 형성이 매우 어려울 것으로 사료된다. 그러나 앞으로 본격적인 정보화 시대를 맞이하여, 많은 양의 정보를 저장할 수 있는 광정보저장 분야 및 이에 따른 단파장 발광소자 개발은 시대적 과제로 부각되고 있으며, 특히 발광소자를 개발하는데 가장 중요한 기술 중의 하나인 p-형 투명 저항성 접촉에 관한 기술개발 연구가 매우 절실한 현실이다.

3.1.2 정류성 접촉(Schottky contact)

ZnO를 이용한 전자소자의 경우 대개 채널층을 통하여 전류가 흐른다. 따라서 소자의 동작은 게이트 전극의 정류성접촉 특성에 따른 채널층의 제어에 의해 영향 받으며 소자의 역방향 항복전압을 결정하여 소자특성을 결정한다. 높은 항복전압과 높은 전자 이동도를 갖기 위해서는 채널층으로 n-ZnO를 쓰게 되며 이때 이용되는 금속전극으로는 가능한 한 Schottky barrier height (SBH)가 크고 공정에서 ZnO 표면에서 산화물 형성이 어려운 Pt, Pd, Ni, Au 등을 선택하는 것이 유리하다. 반면에 p-형 ZnO 단결정의 경우는 작은 일함수 값을 갖는 Al, Ti, V 등의 물질이 유리할 것으로 생각된다.

저항성 접촉과 유사하게 ZnO 단결정의 경우에 전극 접촉에 대한 연구가 거의 이루어지지 않았다. 이는 전극접촉 기술 이전에 선행되어야 하는 고품위 ZnO

단결정 성장에 어려움이 있었기 때문이다. 최근에 국내의 한 그룹은 n-ZnO 단결정에 은(Ag)을 사용한 Schottky diode 연구 결과를 처음으로 미국 응용물리학회지에 발표하였다. 이들은 I-V-T 및 C-V 방법에 의해서 온도에 따른 SBH와 ideality factor 변화를 연구하였다. 이들의 연구 결과는 0.89-0.92 eV의 SBH 값과 1.33의 ideality factor를 얻었음을 보여주고 있다. 또한 Look 등을 비롯한 많은 연구 그룹에서는 표면 개질 효과를 연구하기 위하여 표면 개질된 n-ZnO 표면에 정류성 접촉의 전극물질로 Au 금속을 이용하였다.

이와 같이 최근 단지 몇몇 연구 그룹에서 ZnO 단결정 사이의 계면에서 SBH 및 전극금속 등과 관계된 여러 특성 등에 대해서 연구가 진행되고 있다. 특히, 현재 ZnO 단결정 박막 성장기술에 비취 볼 때, 박막성장이 어려운 p-ZnO에 금속 접합을 활용한 발광소자 제작보다는 우선적으로 n-ZnO 단결정에서의 우수한 성능을 갖는 Schottky diode 제작에 관심을 가져야 할 것이다. 현재까지 이 분야에 대한 연구는 아주 초보적인 단계이기 때문에 보다 체계적인 연구가 시급하다고 사료된다.

3.2 불순물 도핑(impurity doping)

일반적으로 밴드 갭이 큰 화합물 반도체는 대부분의 불순물 원자의 이온화 에너지가 클 뿐만이 아니라 자체보상효과 때문에 불순물의 도핑을 효과적으로 할 수 없는 특징을 가지고 있다. 단결정 박막의 도핑 방법은 박막 성장 과정에서 도판트를 인위적으로 주입하는 방법과 성장 후에 불순물을 주입하는 방법으로 나눌 수 있다. 이 중에서 공정 기술과 관련이 있는 불순물 도핑은 주로 성장 후 도핑과 관련이 많다. 따라서 박막 성장 후 도핑 방법과 불순물의 거동에 관한 분야에 연구가 집중되어야 한다.

이온 주입 방법에 의해서는 발광소자 공정에서 선택적인 고도핑 영역과 높은 저항을 갖는 영역을 만들 수 있다. 특히, 현재 p-ZnO 단결정 성장 과정에서 Zn 원자와 치환하여 억셉터 역할을 하는 1족 원소들의 도핑의 어려움을 겪고 있다. 그래서 ZnO 단결정의 산소를 N, As, P 등의 5족의 원소로 치환하는 대안책을 이용하고 있으나, 낮은 홀 농도의 문제는 발광소자의 실현성에 많은 어려움의 원인이 되고 있다. 이온화 된 5

족 원소들을 적당한 에너지로 p-ZnO 단결정 표면에 이온 주입하는 공정의 발달과 더불어 도판트 활성화 공정, 이온 주입에 의해 발생된 악영향과 이들의 제거에 대한 이해가 절실히 필요로 하고 있다.

일반적으로 이온 주입에 유발된 악영향의 제거와 도판트 활성화 공정으로 고온에서 급속가열공정(RTP)을 이용하고 있다. 하지만 급속가열공정(RTP)은 이온 주입의 악영향을 완전히 제거할 수가 없을 뿐만 아니라 새로운 결함 생성 및 표면 퇴화(surface degradation) 등의 문제도 동시에 유발한다. 따라서 더욱 더 안전하고 효율적인 이온 주입과 도판트 활성화, 불순물의 재분포, 결함 제거, 고온에서 표면 퇴화 등과 이온 주입 시 ZnO 단결정 표면의 분해와 O₂의 손실방지를 위한 표면 보호 방법에 대해서도 연구 개발되어야 한다.

3.3 표면개질(surface modification)

ZnO의 표면 위에 전극물질을 접촉하기 전에 acid, base, (NH₄)₂S_x, 등의 용액들과 산소, 질소 등의 gas plasma를 통한 표면개질, 즉 오염물질 제거, 표면 활성화, 표면 부동태화(surface passivation) 등을 행하여 고품위 전극 접촉을 할 수 있다. 이러한 표면 개질 방법은 표면에서의 불순물에 의한 광학적 전기적 특성을 저하시키는 원인을 제거하여 박막의 특성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 소자 제작 과정에 표면 거칠기 등을 개량할 수 있어 소자의 생산 과정에서 제품의 수율을 증가시킬 수 있는 매우 중요한 방법이다.

3.4 절연막 형성 (insulator growth)

발광소자에서 활성층 외에 전류 진행을 막는 절연막층의 성장이 소자특성에 결정적인 변수로 작용하고 있다. 절연막층은 누설 전류의 차단을 해야 하므로 소자의 활성층에 비해서 상대적으로 저항이 매우 높아야 하고 결정성 또한 매우 우수해야 한다. 따라서 ZnO 단결정을 이용한 광전소자에서 사용할 수 있는 구조적 및 전기적으로 우수한 안정성을 갖는 절연막 형성 기술도 ZnO 단결정의 물성 연구와 함께 병행되어야 할 것으로 사료된다.

3.5 식각 (etching)

식각 기술은 크게 습식식각과 건식식각으로 나누

어진다. 질화물계열의 화합물 반도체 소자제작 공정에 비해서 ZnO 단결정의 장점은 적절한 산, 염기성 용액을 이용한 습식식각이 가능하다. 특히, BOE, HCl, NH₄F 등의 일반적으로 널리 알려진 etchant의 이용이 가능하다. 습식식각 기술은 simplicity, high selectivity, low cost, low damage to the wafer 등의 장점을 지닌 반면에, isotropic 식각 특성 때문에 고분해능의 식각이 불가능하여 VLSI/ULSI 기술에 적용하기가 어렵다. 건식식각 기술은 일반적으로 etch rate가 매우 낮지만, RIE 와 ECR 등의 플라즈마를 이용하여 100-200 nm/min. 정도의 식각이 이루어지고 있다. 이 두 방법에서는 반도체 표면과 반응성이 좋은 radicals 양을 최대화할 수 있는 gas의 종류와 rf power가 etching rate을 좌우하는 변수이므로 적절한 gas 종류와 조건을 연구 개발해야만 한다.

건식식각은 isotropic 특성을 극복할 수 있어 고분해능의 식각이 가능하여 다층막의 복잡한 광전소자 공정에 이용할 수 있다. 건식식각에 대한 연구 결과는 Hiramatsu 등이 CH₄와 H₂를 이용하여 n-ZnO박막을 건식 식각한 결과를 보고하였다. 또한 Lee 등은 n-ZnO의 CH₄-based plasma이 이용한 inductively coupled plasma (ICP) 식각 연구에서 ICP와 RF power를 높이므로써 식각 시 Zn(CH₃)₂라는 화합물을 형성시킴으로써 높은 식각속도를 얻을 수 있다고 보고하였다.

4. ZnO 발광소자 어셈블리 공정

일반적인 발광소자(LED) 어셈블리 공정은 이미 개발되어 양산에 적용되고 있기 때문에, 청색 및 자외선 등 단파장 ZnO 계열 발광소자에 대해서도 기존의 기술을 적용할 수 있을 것이다. 이러한 관점에서 ZnO 발광소자 어셈블리 기술의 목표를 살펴보면,

- (1) 기존 발광소자에 보다 높은 내열성과 자외선 적외선에 대한 내환경성을 제공하고,
- (2) 사용 환경에서 장시간동안 목표한 동작을 할 수 있는 신뢰성을 제공하고,
- (3) 안정적 수율 및 throughput을 낼 수 있는 생산성 및 양산성이 가능해야 하며,
- (4) 소자가 사용될 응용 분야에 적합한 크기, 형태, 특성을 제공해야 한다.



특히 (4) 항목에 대하여 단순한 표시 소자로만 사용되던 발광소자가 질화 인듐 갈륨(InGaN) 재료 개발에 따른 가시광 전 파장 영역 발광을 바탕으로 옥외 대형 디스플레이, LCD 디스플레이의 백라이트, 일반 조명 등으로 응용 분야가 확대 되어감에 따라, 각 응용분야에 적합하면서도 생산성 있는 패키지 개발이 필요한 상황이다. 이는 ZnO 소자가 성공적으로 개발된다 하더라도 시장에 진출하게 될 때도 마찬가지로 당면하게 되는 문제일 것이다.

일반적으로 발광 다이오드의 전극은 오믹접촉된 전극을 금(Au) 등의 골드와이어로 외부 리드와 연결하고, 발광부는 방열이 되는 기판위에 장착되도록 조립한 후, 플라스틱, 유리 및 에폭시 수지 등의 투명한 밀봉재로 고정함으로써 완성된다. LED 패키징 공정은 기존의 어셈블리 공정인 일반 표시용으로 많이 쓰이는 칩-램프(Chip-Lamp)와 점차 응용성이 확대되고 있는 SMD 타입의 칩-LED (Chip-LED)으로 대별할 수 있다. 그 중 칩-LED 타입은 리드프레임(Lead-frame) 방식과 기판(Substrate) 방식으로 세분할 수 있는데, 그 중 기판 방식은 아직도 활발히 개발 중이며 많은 특허가 출원되고 있는 상황이다.

5. 결론

ZnO계 발광소자는 기술적 측면에서는 동종 에피박막 성장을 위한 ZnO 기판이 이미 상용화되어 있을 뿐만 아니라 GaN에 비해 낮은 증착온도 및 열악한 증착조건에서도 비교적 양질의 에피택시 박막형성이 가능하다는 장점이 있다. 이러한 장점들을 바탕으로 GaN계 발광소자 기술과 무관하게 ZnO계열 발광소자 제작에 관련된 핵심 기술들을 선진국과 동등한 조건에서 개발할 수 있어 효율적인 연구개발만 진행된다면 오히려 핵심기술의 선점을 기대할 수 있다. 이러한 잠재력을 지닌 ZnO를 기반으로 한 발광소자 개발은 최근 수년간 선진국의 기존 발광소자 메이커 및 관련 연구기관들을 중심으로 대규모 연구개발 프로젝트가 진행 중이다. 이들 연구의 중요한 지향점은 효율적인 발광소자 구현을 위해서 필수적인 p-ZnO 에피박막 성장, 소자공정기술 및 어셈블리 기술 확보가 중

요한 부분을 이루고 있으며, 에피택시 박막성장, 밴드갭 에너지 조절, 양자우물구조 구현, 유도방출(stimulated emission) 및 lasing 특성 분석 등의 연구개발 영역도 고효율 발광 소자 구현을 위해 중요한 연구개발의 한 축을 이루고 있다. 또한 현재 기초기술 확보 수준에서 여러 가지 증착방법을 이용한 소자 구현을 시도하고 있는 단계이나, 대면적 공정 및 저가격화를 위해서는 MOCVD를 이용한 박막증착과 이를 바탕으로 한 소자구현이 향후 중요한 연구개발의 방향으로 자리잡을 것으로 판단되며, MBE 기술을 기저로 한 HBD (hybrid beam deposition) 증착방법도 하나의 대안으로 계속 시도될 가능성이 높다.

이렇듯 ZnO는 단파장 발광소자 또는 전자소자의 소재로서 장래가 촉망되기는 하나, 가장 유용한 소자로 만들어지기 위해서 극복해야 할 몇 가지 커다란 문제들이 앞을 가로막고 있다. 그 중에 하나는 쇼트키 장벽형성으로 비록 몇 연구그룹이 성공했을 지라도 쉽지 않다는 것이며 p형 오믹전극형성 역시 넘어야 할 큰 장애이다. 또한 좀 더 심각한 문제는 p형 ZnO의 성장으로서 실험실 수준에서 도우너가 도핑된 ZnO를 여러 번 시연된 바 있으나 아직까지 뚜렷이 재현성이 높은 연구결과가 발표되지 않고 있다. 사실 발광다이오드와 유사한 특성을 갖는 원시적인 형태의 발광소자가 시연된 바 있으나, 그 기구는 명백히 밝혀지지 않았다. p형 물질이 필요 없는 대표적인 소자는 광전도성소자로서 Liu 등은 5V의 바이어스에서 1 μ s의 시간 응답과 400 A/W의 저주파수응답성을 갖는 ZnO MSM 검출기를 제조하였다. 놀랍게도 이 소자는 작은 후미부가 존재할 지라도 373nm에서 예리한 차단특성을 갖는다. 아마도 이러한 특성은 ZnO 특유의 밴드 상태에 연유하는 것으로 추정된다. 이러한 특성은 GaN 계열 검출기보다 월등함으로 ZnO는 장래 UV 검출기용 소재로서 주목을 받을 것이다. 그러나 ZnO가 청색 또는 UV LED와 자색 레이저 다이오드와 같은 소자에 사용되기에는 아직도 많은 연구·개발이 필요하다. 혹자는 ZnO계열 발광소자는 십년 전 GaN소자가 처했던 것과 같은 상황에 있다고 주장하지만, GaN계열 발광소자의 발전과정이 ZnO계열 소자의 개발의 지침으로 삼음으로써 ZnO계열 발광소자의 개발기간을 상당히 단축시킬 수도 있을 것이다.

참고 문헌

[1] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, J. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell, and W. C. Harsch, *Solid State Commun.*, Vol. 105, p. 399, 1998.

[2] Y. Chen, D. M. Bagnall, H.-J. Koh, K.-T. Park, K. Hiraga, Z.-Q. Zhu, T. Yao, *J. Appl. Phys.*, Vol. 84, p. 3912, 1998.

[3] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, and K. Matsubara, *J. Crystal Growth*, Vol. 201, p. 627, 1999.

[4] R. D. Vispute, V. Talyansky, Z. Trajanovic, S. Choopun, M. Downes, R. P. Sharma, T. Venkatesan, M. C. Woods, R. T. Lareau, K. A. Jones, and A. A. Iliadis, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 70, p. 2753, 1997.

[5] J. Narayan, K. Dovidenko, A. K. Sharma, and S. Oktyabrsky, *J. Appl. Phys.*, Vol. 84, p. 2597, 1998.

[6] Y. Segawa, A. Ohtomo, M. Kawasaki, H. Koinuma, Z. K. Tang, P. Yu, and G. K. L. Wong, *Phys. Stat. Sol.*, Vol. 202, p. 669, 1997.

[7] Y. Liu, C. R. Gorla, S. Liang, N. Emanetoglu, Y. Lu, H. Shen, and M. Wraback, *J. Electron. Mater.*, Vol. 29, p. 69, 2000.

[8] B. Hahn, G. Heindel, E. Pschoor-Schobere, and W. Gebhardt, *Semicond. Sci. Tech.*, Vol. 13, p. 788, 1998.

[9] M. Kasuga and S. Ogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 22, p. 794, 1983.

[10] N. Takahashi, K. Kaiya, T. Nakamura, Y. momose, and H. Yamamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 38, p. L454, 1999.

[11] T. Yamamoto and H. Katayama-Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 38, p. L166, 1999.

[12] M. Joseph, H. Tabata, and T. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 38, p. L1205, 1999.

[13] T. Aoki, D. C. Look, and Y. Hatanaka, *App. Phys. Lett.*, Vol. 76, p. 3257, 2000.

[14] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, Y. Yasuda, and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 72, p. 2466, 1998.

[15] A. Ohtomo, R. Shiroki, I. Ohkubo, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, p. 4088, 1999.

[16] T. Gruber, C. Kirchner, and A. Waag, *Phys. Stat. Sol.(b)*, Vol. 229, No. 2, p. 841, 2002.

[17] H.-K. Kim, S. H. Han, T.-Y Seong, and W. K. Choi, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 77, p. 1647, 2000.

· 저 · 자 · 약 · 력 ·

성명 : 박영식

◆ 학력

- 1981년 고려대 물리학과 이학사
- 1983년 고려대 대학원 물리학과 이학석사
- 1996년 Dept. of Physics and Engineering Physics Stevens Institute Technology, NJ U.S.A

◆ 경력

- 1985년 - 1989년 고려대 자연대학 물리학과 시간강사
- 1985년 - 1986년 경남대 물리학과 시간강사
- 1988년 - 1989년 충북대 물리학과 시간강사
- 1997년 - 1999년 미국 스티븐스 공대 물리학과 Post-Doc
- 2000년 - 2001년 조선대 BK21 지역대학육성사업단 계약교수
- 2001년 - 현재 한국광기술원 책임연구원

성명 : 한명수

◆ 학력

- 1990년 동국대 물리학과 이학사
- 1993년 동국대 대학원 물리학과 이학석사
- 1997년 동국대 대학원 물리학과 이학박사

◆ 경력

- 1995년 - 1997년 서경대, 세명대 물리학 강사
- 1997년 - 2003년 (주)KEC 종합연구소 선임연구원
- 2003년 - 현재 한국광기술원 선임연구원

성명 : 고향주

◆ 학력

- 1990년 동의대 물리학과 이학사
- 1993년 연세대 대학원 물리학과 이학석사
- 1997년 동북대 대학원 응용물리학과 공학박사

◆ 경력

- 1996년 - 1997년 연세대 원주캠퍼스 전임교수
- 2000년 - 2002년 일본학술진흥회 외국인특별연구원
- 2003년 - 현재 한국광기술원 연구원

성명 : 송봉석

◆ 학력

- 2001년 우석대 물리학과 이학사
- 2004년 동국대 대학원 물리학과 이학석사

◆ 경력

- 2001년 - 2002년 MPL at UIC 교환연구원