

p-형 ZnO 박막의 성장 및 전기적 특성에 대한 연구

정민창, 문태형, 고영돈, 윤일구*, 명재민
연세대학교 금속공학과, *연세대학교 전자공학과
*연세대학교 전자공학과

The formation and the electrical properties of p-type ZnO films

*M.C. Jeong, T.H. Moon, Y.D. Ko, Ilgu Yun, J.M. Myoung

Dept. of Mat. Sci. & Eng., Yonsei Univ., Dept. Electrical & Electronic Eng., Yonsei Univ.

Abstract - Rf magnetron sputtering을 이용하여 InP, GaAs 기판위에 ZnO 박막을 증착시켰다. 진공 ampul 및 Zn₃P₂ 분위기 하에서 열처리 과정을 통해 P와 As을 ZnO 박막내에 도핑하였으며, 박막의 전기적 특성 측정 결과 정공의 농도가 10¹⁶cm⁻³-10¹⁹cm⁻³ 으로서 p-형 전기전도도를 나타내었다. XRD 측정을 통하여 ZnO 박막의 내부에 이상이 존재하지 않는다는 것을 확인하였다. 또한 FESEM을 이용하여 p-형 ZnO 박막의 표면을 관찰하였으며 그 위에 n-형 ZnO 박막을 sputtering을 이용하여 증착시켜 I-V 특성을 관찰하였다. 본 실험을 통해 P 및 As의 확산을 통한 p-형 ZnO 박막의 성장이 가능하였으며, I-V 특성으로부터 ZnO의 발광소자 및 자외선 검출기로서의 응용 가능성을 확인하였다.

P를 도핑한 경우 ZnO 박막의 정공농도는 10¹⁶cm⁻³이 고, As을 도핑한 경우 정공의 농도는 10¹⁹cm⁻³이었다. 이러한 전기적 특성은 van der Pauw Hall 방법을 통해 측정하였으며 XRD(X-ray diffraction) 측정을 통해 p-형 ZnO 박막의 결정성을 확인하였다. 또한 p-형 ZnO 박막 위에 n-형 ZnO 박막을 성장시켜 ZnO p-n 접합소자의 I-V 특성을 관찰하여 발광소자 및 자외선 검출기로서의 응용 가능성을 확인하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

ZnO 박막은 순도가 5N인 ZnO target(4 inch)을 장착한 rf magnetron sputter을 이용하여 p-형 InP(100)와 i-GaAs(001) 기판위에 각각 증착되었다.

InP, GaAs 기판은 표준세정방식(T.C.E-Acetone-Methanol-D.I.water)을 이용하여 표면을 세정하였다. 그리고 InP 기판의 경우 불산을 희석한 용액(불산:D.I.water=1:30)을 이용하여 에칭하였다. 불순물의 영향을 줄이기 위해 기판을 chamber에 장착한 후 1×10⁻⁶Torr이하의 진공에서 공정을 시작하였다. 또한 ZnO target 표면의 오염물질이 기판에 증착되는 것을 방지하기 위해 pre-sputtering을 실시하였다.

InP 기판 위에 ZnO 박막을 성장시키기 위해 Ar 분위기에서 150W의 rf power를 사용하였으며, GaAs 기판의 경우 Ar과 O₂를 1:1로 혼합한 가스 분위기에서 120W rf power에서 박막을 증착하였다. InP와 GaAs 기판위에 증착된 ZnO 박막은 FESEM(Field emission scanning electron microscope)으로 관찰한 결과 모두 표면형상이 평탄하였으며 n-형의 전기전도성을 보였다. 증착된 n-형 ZnO 박막이 p-형의 전기전도성을 갖도록 하기위해 ZnO 박막을 각각 분위기가 조절된 ampul 속에서 열처리 하였다. p-InP 기판위에 증착된 ZnO 박막은 Zn₃P₂ 가스 분위기의 ampul 속에서 495°C로 1시간동안 열처리 하였으며 GaAs 기판 위에 증착된 ZnO 박막은 진공의 ampul 속에서 600°C로 1시간동안 열처리 하였다. Zn₃P₂ 열처리 과정의 경우, Zn₃P₂ 증의 Zn가 ZnO 박막으로 확산하여 침입형 자리에 위치하여 ZnO 박막이 n-형 전기전도성을 갖도록 할 수 있다.

1. 서 론

최근 II-VI족 화합물 반도체를 이용하여 LED, LD 등의 발광 소자를 구현하기 위한 많은 노력이 진행되고 있다 [1, 2]. 특히 ZnO는 발광소자로써 응용되고 있는 GaN와 같은 결정구조를 가지고 있으며, 상온에서 3.37eV의 큰 밴드갭 에너지와 ~60meV의 exciton binding energy를 가지고 있어 레이저로 응용하였을 경우 매우 높은 효율을 기대할 수 있다 [3, 4].

하지만 ZnO를 발광소자로 응용하기 위해서는 결정성이 우수하고 재현성 있는 p-형 ZnO 박막 성장 기술이 필요하다. ZnO는 도펀트의 용해도가 매우 낮음과 동시에 박막성장 과정에서 생성되는 결함에 의해 p-형 도펀트의 효과가 사라진다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 Joseph et al.은 pulsed laser deposition 방법을 이용하여 p-형 도펀트인 N과 n-형 도펀트인 Ga를 동시에 도핑하여 4×10¹⁹cm⁻³의 정공농도를 갖는 ZnO 박막을 성장시켰다고 보고하였다 [5]. 또한 Ryu et al.은 GaAs 기판을 이용하여 p-형 ZnO 박막을 성장시켰다고 보고하였다 [6].

본 실험에서 rf magnetron sputtering을 이용하여 p-형 InP, GaAs 기판위에 ZnO를 증착시키고, 진공 및 Zn₃P₂ 기체 분위기의 ampul을 이용한 열처리를 통하여 p-형 ZnO 박막을 제조하였다. sputtering으로 증착한 ZnO 박막은 n-형 전기전도성을 나타내었으나 열처리 과정에서 P와 As이 ZnO 박막 내부로 확산하여 도펀트로 작용하였다.

하지만 Hall 측정 결과 Zn_3P_2 가스 분위기에서 열처리된 ZnO 박막은 p -형 전기전도성을 갖으며, 이러한 사실은 ZnO 박막 내부에서 Zn의 확산에 의한 영향을 무시할 수 있음을 의미한다.

p -형 ZnO의 결정성을 확인하기 위해 XRD($\theta/2\theta$ mode) 측정을 하였다. 또한 ZnO의 전기적 특성을 관찰하기 위해 van der Pauw Hall 측정과 ZnO p - n 동종접합 구조를 만들어 I - V 를 측정하였다. Rf magnetron sputtering법을 이용하여 Al을 도핑한 n -형 ZnO 박막은 p -형 ZnO 박막 위에 부분적으로 증착되었고, In을 n -형, p -형 ZnO 부분에 각각에 녹여 ohmic contact를 만든 후 전기적 특성을 관찰하였다. 또한 I - V 측정시 425nm 파장의 광원을 사용하여 역방향 전압이 가해졌을 때 전류의 변화를 관찰하였다.

2.2 p -ZnO의 결정학적 특성

그림 1은 InP 기판과 GaAs 기판위에 ZnO 박막을 성장시킨 후 열처리 과정을 거친 p -형 ZnO의 XRD 측정 결과이다. 그림 1(a)에서 InP를 기판으로 성장시킨 ZnO 박막의 경우 34.8° 와 63.2° 에서 각각 ZnO(0002), InP(100)면에 해당하는 peak이 관찰되었다. 그림 1(b)에서 GaAs 기판 위에 증착된 ZnO 박막의 경우 34.8° , 66.5° , 72.5° 에서 각각 ZnO(0002), GaAs(002), ZnO(0004)면에 해당하는 peak이 관찰되었다. ZnO와 기판에 해당하는 peak만이 관찰되는 XRD 결과로부터 열처리 이후에 ZnO 박막에 이상 또는 계재물이 형성되지 않았고 P와 As 도핑에 의해 c -축 배향성을 갖는 ZnO의 구조가 유지되었다는 것을 확인할 수 있다. 또한 각각의 기판에 대해 열처리 이전과 이후의 ZnO peak의 intensity를 비교해 본 결과, 열처리 이후의 ZnO peak의 intensity가 크다는 것을 관찰하였다. 이것은 열처리 과정에서 공급된 열에너지가 ZnO의 재결정화에 기여한 것으로 생각할 수 있다.

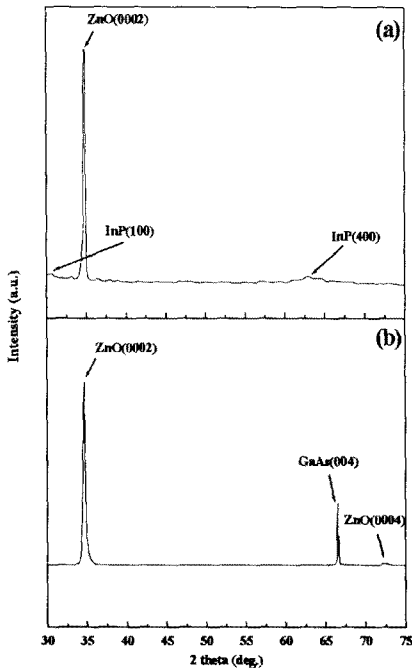


그림 1. (a) p -InP 기판위에 증착시킨 후 Zn_3P_2 분위기에서 열처리 과정을 거친 ZnO 박막의 XRD spectra. (b) GaAs 기판위에 증착시킨 후 진공 ampul를 이용하여 열처리 과정을 거친 ZnO 박막의 XRD spectra.

2.3 ZnO 박막의 전기전도성

열처리 이후에 ZnO 박막의 전기전도성을 알아보기 위해 van der Pauw Hall 방법을 사용하였다. Hall 측정 결과 p -InP와 GaAs에 증착된 ZnO 박막은 n -형의 전기전도성을 보였다. 하지만 Zn_3P_2 및 진공 ampul에서의 열처리 과정을 거친 ZnO는 p -형 전기전도성을 가짐을 확인하였다. 이러한 사실은 P와 As이 O의 자리를 효과적으로 치환하였음을 의미한다. InP와 GaAs 기판위에 증착된 모든 ZnO 박막의 전자농도는 $\sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 인 n -형 전기전도성을 보였고 열처리를 통해 p -형 도펀트가 ZnO 박막내로 확산하는 과정을 거친 후, ZnO 박막은 P를 도핑한 경우 정공의 농도가 $\sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 이며 As이 도핑된 ZnO 박막의 정공농도는 $\sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 이었다. 이와같이 열처리를 통해 ZnO의 p -형 도펀트는 ZnO 박막 내부에서 확산을 통한 도핑이 가능하게 된다. 하지만 InP 기판을 이용한 경우, 495°C 는 기판이 분해되기에는 낮은 온도이다. 그러므로 495°C 에서 분해가 가능한 Zn_3P_2 가스를 이용하여 P를 확산 및 도핑하였다 [7]. GaAs의 경우 600°C 에서 Ga과 As가 분해되어 As이 ZnO 박막 내부로 확산되어 도펀트의 역할을 할 수 있다 [6]. P와 As의 O 치환은 Hall 측정결과 알 수 있으며, 이것은 ZnO 박막으로 확산해서 들어간 도핑원소가 ZnO의 결정을 유지하며 O를 치환한다는 점에서 XRD를 통한 결정성 분석과도 일치한다.

2.4 ZnO 박막의 I - V 특성

ZnO를 이용한 소자구현 가능성을 판단하기 위해서 ZnO p - n 접합소자를 구성하였다. 그림 2(a)는 P를 도핑한 ZnO 박막위에 Al을 도핑한 n -형 ZnO 박막을 증착시켜 구성한 p - n 접합소자의 I - V 특성이다. InP 기판위에 성장한 p - n 접합소자는 순방향 전압이 가해지면 1.5 eV의 turn-on 전압이 나타나는 것을 알 수 있다. 하지만 InP 기판위에 성장한 p - n 접합소자에서 발광현상이 관찰되지 않았다. 이것은 InP위에 증착한 ZnO 박막은 정공의 농도가 전자의 농도에 비해 매우 작기 때문에 나타난 현상이라고 생각된다. 그림 2(b)에서 GaAs 기판위에 증착한 p - n 접합소자의 I - V 측정결과를 볼 수 있다. As이 도핑된 p -ZnO와 Al이 도핑된 n -ZnO의 접합소자는 2.5 eV 정도로 큰 turn-on 전압을 보여주지만 발광현상을 관찰할 수 없었다. 이것은 p - n 접합소자의 계면에 존재하는 결함에 의한 non-radiative recombination에 의한 것으로 생각된다. 하지만 As을 이용한 p -형 도핑이 더욱 우수한 것을 확인할 수 있었으며, ZnO의 결정성을 높이기 위한 연구가 더 필요할 것으로 판단된다.

광소자로 사용하기 위한 p - n 접합소자의 경우 순방향으로 전압을 가하게 된다. 하지만 sputtering 방법을 사용하여 증착시킨 박막의 경우, 결정성이 매우 낮기 때문에 실제 광소자 제조에는 한계가 있다. 실제로 InP와 GaAs 위에 증착된 접합소자는 LED와 동일한 I - V 특성을 보이고 있지만 발광현상을 관찰할 수 없었다. 그러므로 GaAs 기판위에 증착된 접합소자에 역방향 전압을 가하고 파장이 425nm인 빛의 유무에 따른 전류의 차를 관찰하였다. 그림 3에서 볼 수 있듯이 빛의 유무에 따라 -5V에서 0.05mA의 전류값이 달라진다는 것을 관찰할 수 있었다. 이를 통해 더 ZnO를 이용한 광소자의 응용이 가능하다는 것을 알 수 있게 되었으며, 현재 GaN 광소자를 만들기 위해 사용되는 MOCVD(Metal organic chemical vapor deposition)나 MBE(Molecular beam epitaxy)를 이용하면 ZnO를 이용한 발광소자의 구현이 가능하다고 생각한다.

3. 결 론

p-형 전기전도성을 갖는 박막을 성장시키기 위해 InP와 GaAs 기판에 ZnO를 증착시키고, 특정한 분위기에서 열처리 하였다. Hall 측정결과 P를 도핑하는 것보다 As을 도핑하여 더 높은 정공농도의 ZnO 박막을 제조할 수 있었다.

GaAs 박막을 이용하여 As을 도핑한 ZnO 박막은 정공농도가 10^{19}cm^{-3} 으로 광소자에 응용이 가능할 것으로 기대된다. 본 실험에서 ZnO를 이용한 광센서의 작동을 증명하였다. 하지만 ZnO 광소자의 구현을 위해서는 MOCVD 등의 단결성 성장기술 개발과, *p-n* 접합소자의 경계면에서의 문제가 해결되어야 한다.

[참 고 문 헌]

- [1] Xin-Li Guo, Jae-Hyoung Choi, Hitoshi Tabata and Tomoji Kawai, "Fabrication and Optoelectronic Properties of a Transparent ZnO Homostructural Light-Emitting Diode", Jpn. J. Appl. Phys., 40, L177, 2001.
- [2] Toru Aoki and Yoshinori Hatanaka, "ZnO diode fabricated by excimer-laser doping", Appl. Phys. Lett., 76, 3257, 2000.
- [3] P. Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma and Y. Segawa, "Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature", Solid State Commun., 103, 459, 1997.
- [4] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai and H. Morko, "Optically pumped ultraviolet lasing from ZnO", Solid State Commun., 99, 873, 1996.
- [5] M. Joseph, H. Tabata and T. Kawai, "p-Type Electrical Conduction in ZnO Thin Films by Ga and N Codoping", Jap. J. Appl. Phys., 38, L1205, 1999.
- [6] Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong and H. W. White, "Synthesis of p-type ZnO films", J. Cryst. Growth., 216, 330, 2000.
- [7] F. Riesz, L. Dobos, C. Vignali, and C. Pelosi, "Thermal decomposition of InP surfaces: volatile component loss, morphological changes, and pattern formation", Mater. Sci. Eng. B. 80, 54, 2001.

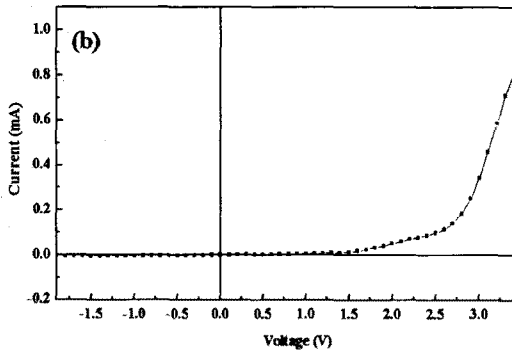
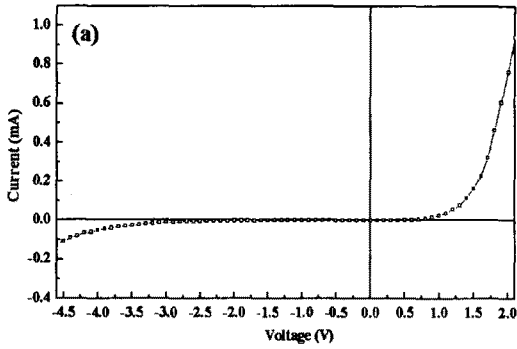


그림 2. (a) p-InP 기판위에 증착시킨 p-n 접합소자의 I-V.
(b) GaAs 기판위에 증착시킨 p-n 접합소자의 I-V.

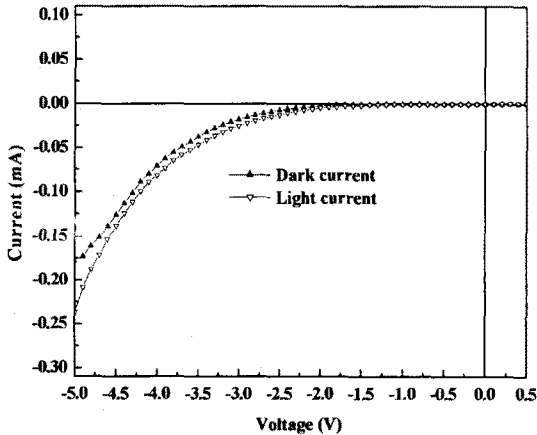


그림 3. 빛의 유무에 따라 전류가 변하는 GaAs 기판위에 증착된 ZnO p-n 접합소자의 I-V 특성.