

Ampoule-tube 법으로 Phosphorus를 도핑한 P형 ZnO 박막의 광학적 특성 분석

유인성, 오상현, 소순진*, 박춘배
원광대학교 전기전자 및 정보공학부, (주) 나리지*은*

Alanalysis of the Optical Properties of p-type ZnO Thin Films Doped by P based on Ampouele-tube Method

In-Sung Yoo, Sang-Hyun Oh, Soon-Jin So*, Choon-Bae Park

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

Abstract : The most important research topic in the development of ZnO LED and LD is the production of p-type ZnO thin film that has minimal stress with outstanding stoichiometric ratio. In this study, Phosphorus diffused into the undoped ZnO thin films using the ampoule-tube method for the production of p-type ZnO thin films. The undoped ZnO thin films were deposited by RF magnetron sputtering system on GaAs_{0.6}P_{0.4}/GaP and Si wafers. 4N Phosphorus (P) was diffused into the undoped ZnO thin films in ampoule-tube which was performed and 630°C during 3 hr. We found the diffusion condition of the conductive ZnO films which had p-type properties with the highest mobility of above 532 cm²/Vs compared with other studies. PL spectra measured at 10K for the purpose of analyzing optical properties of p-type ZnO thin film showed strong PL intensity in the UV emission band around 365nm~415nm and 365nm~385nm.

Key Words : P-type ZnO thin films, Diffusion, Ampoule-tube, UV emission

1. 서 론

II-VI족 화합물 반도체인 ZnO는 직접천이형 반도체이며, 육방정계 울자이트(Wurtzite) 결정구조를 갖는다[1]. ZnO는 상온에서 3.37eV의 wide band gap을 가지고 있으며, 현재 단파장 영역의 LED나 LD에 널리 사용되고 있는 GaN과 구조적으로나 광학적으로 비슷한 특성을 가지고 있어, 보다 안정적이고 경제적으로 저렴한 ZnO 기반의 LED 개발에 대한 연구가 최근 활발히 이루어지고 있다 [2]. ZnO는 일반적으로 침입형 Zn 이온(Zn²⁺)이나 산소 공공 이온(Vo²⁺) 등과 같은 부정비화합물에 의한 도너 이온이 존재하여 n형 전도특성을 보인다. ZnO계 LED와 LD의 개발에 있어서 가장 중요한 연구 과제는 스트레스가 적고 화학 양론비가 우수한 p형 ZnO 박막의 제작이다[3-5].

본 연구에서는 p형 ZnO 박막의 제조를 위해 Ampoule-tube 방법을 이용하여 undoped ZnO 박막 내에 Phosphorus를 확산시켰다. 확산 소스로 4N P를 ampoule 안에 구성하고 고진공 상태에서 밀봉하였다. 이렇게 밀봉된 ampoule은 630°C에서 3시간 동안 확산하였다.

2. 실험

본 연구에서 Phosphorus 확산에 사용된 undoped ZnO 박막은 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 ZnO 5N 타겟을 이용하여 약 2.1μm 두께로 증착되었다. 증착에 사용된 기판은 n-type GaAs_{0.6}P_{0.4}/GaP, n-type Si 2인치 웨이퍼이다. 증착조건은 초기 진공도와 작업 진공도를 각각 2.2×10⁻⁶Torr와 5.2mTorr로 하고, RF power는 360W로 하였

으며, 분위기 가스는 아르곤과 산소를 각각 17 sccm과 3 sccm으로 설정하였다. 이렇게 증착된 undoped ZnO 박막으로 Ampoule-tube 방식의 Phosphorus 기상확산을 위해 4N Phosphorus 1.5g 그리고 웨이퍼를 함께 Ampoule 내에 삽입하고 Ampoule 내의 진공을 5×10⁻⁷ Torr 이하로 유지시키면서 산소와 수소를 이용하여 밀봉하였다. 밀봉된 Ampoule은 630°C에서 3시간 동안 확산을 진행하였다. 확산에 따른 결정성의 변화는 XRD에 의해 수행되었으며, 캐리어의 거동 분석을 위한 홀 효과 측정은 van der Pauw 구성의 HL5500PC 시스템을 사용하여 상온에서 측정되었다. 광학적 특성은 PL 분석기를 이용하여 10K에서 측정되었다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 Phosphorus 확산 후 ZnO 박막의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 확산된 두 기판의 ZnO 박막에서 약 34.4°의 (0002) ZnO 피크를 보였다. GaAsP/GaP 기판은 Si 기판의 ZnO 박막에 비해 월등히 높은 (0002) 피크 강도를 나타내었다. 또한 결정성의 변화를 정량적으로 비교하기 위한 FWHM에서도 비슷한 수준을 보였다.

표 1은 630°C에서 확산된 ZnO의 홀 효과 측정 결과를 나타낸 것이다. 증착 후, 확산 공정을 하지 않은 undoped ZnO 박막에 대해서는 저항이 너무 높아 홀 효과 측정 영역에서 벗어나 측정되지 않았다. 이는 전기 전도도에 기여할 수 있는 다수 캐리어가 부족하고 이들 캐리어를 활성화 시키는 공정이 없었기 때문으로 사료된다. 630°C에서 순수한 Phosphorus를 확산한 GaAsP/GaP, Si 두 기판의

ZnO 전기 전도 형태는 p-type으로 확인되었다. 이는 p형 전도를 위한 5족 Phosphorus가 ZnO 박막 내로 들어가 O 자리에 치환되어 정공이 형성되었음을 의미한다.

GaAsP/GaP 기판의 p-type ZnO 박막이 Si의 p-type ZnO 보다 전기적 특성이 조금 더 우수하였는데, 이것은 기상 확산공정에서 도펀트 Phosphorus의 주입뿐만 아니라 기판의 Phosphorus와 Arsenic도 ZnO 박막으로 확산되었을 것으로 사료된다[4]. 본 연구의 GaAsP/GaP 기판의 p-type ZnO 박막의 캐리어 농도는 $1.8 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 이상의 값을 보였고 비저항에서도 $5.53 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 로 매우 낮은 값을 보였다. 특히 이동도는 다른 연구에서 보고된 수준($193\text{cm}^2/\text{Vs}$)보다 더욱 향상된 $532 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 높은 이동도를 보였다[5].

그림 2는 Phosphorus의 확산 온도에 따른 박막의 광학특성을 분석하기 위해 10K에서 측정된 PL 곡선을 보여주고 있다. GaAsP/GaP 기판과 Si 기판에서 제조된 p-type ZnO 박막은 각각 365nm~415nm, 365nm~385nm의 UV 영역에서 강한 PL 강도를 보였다.

UV 영역에서의 PL 피크를 살펴보면 GaAsP/GaP 기판과 Si 기판의 p-type ZnO 박막 모두 3.35 eV와 3.32 eV의 두 개의 피크를 나타내었다. 먼저 3.35 eV의 피크는 acceptor-bound exciton(A^oX) 피크이며, 이것은 Ampoule-tube 방식의 기상확산에 의한 Phosphorus가 un-doped ZnO 박막의 O 자리에 치환되어 정공 형성으로 p-type ZnO 박막이 제조되었음을 보여주고 있다. 또한 3.32 eV의 피크는 free electrons와 acceptor holes의 recombination (FA) 피크이며, 이것은 Ampoule-tube 방식의 Phosphorus 기상확산 공정에서 630°C의 열에 의하여 ZnO 박막 내의 이온반경이 작은 Zn의 활성화되어 미량의 free electron들이 형성된 것으로 판단된다[4,8].

표 1. ZnO박막의 Hall effect 의 분석.

Substrates	비저항 [Ωcm]	이동도 [cm^2/Vs]	캐리어 농도 [cm^{-3}]	Type
GaAsP/GaP	6.45×10^{-3}	532	1.82×10^{18}	P
Si	5.53×10^{-2}	47.4	2.38×10^{18}	P

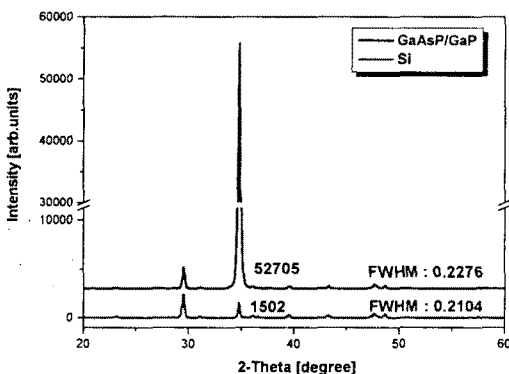


그림 1. ZnO 박막의 XRD 패턴.

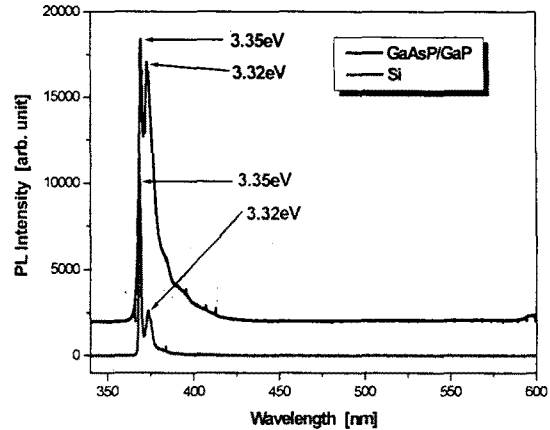


그림 2. 10K에서 측정된 PL spectra.

4. 결론

본 연구에서는 p-type ZnO 박막의 제조를 위해 Ampoule-tube 방법을 이용하여 630°C에서 ZnO 박막 내에 4N Phosphorus를 확산시켰다. Phosphorus 확산에 이용된 undoped ZnO 박막은 RF 마그네트론 스퍼터링에 의해 약 $2.1\mu\text{m}$ 두께로 $\text{GaAs}_{0.6}\text{P}_{0.4}/\text{GaP}$ 와 Si 2인치 웨이퍼 기판 위에 증착하였다. 확산된 두 기판의 ZnO 박막은 약 34.4° 의 (0002) ZnO 피크를 보였으며, GaAsP/GaP 기판의 ZnO 박막에서 Si 기판의 ZnO 박막보다 우수한 결정성을 나타내었다. 630°C에서 4N Phosphorus를 확산한 두 기판의 ZnO 전기 전도 형태는 p-type으로 확인되었다. 광학적 특성에서 GaAsP/GaP 기판과 Si 기판에서 제조된 p-type ZnO 박막은 각각 365nm~415nm, 365nm~385nm의 UV 영역에서 강한 PL 강도를 보였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구 결과로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] S. L. King, J. G. E. Gardeniers, I. W. Boyd, Appl. Surface. Sci., Vol. 96-98, No. 2, p. 811, 1996.
- [2] Y. R. Ryu, T. S. Lee, Appl. Phys. Lett., Vol. 83, No. 1, p. 87, 2003.
- [3] 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.
- [4] Soon-Jin So, Choon-Bae Park, J. Cryst. Growth, Vol. 285, No. 4, p. 606, 2005.
- [5] Z. Z. Ye, F. Z. Ge, J. G. Lu, Z. H. Zhang, L. P. Zhu, B. H. Zhao, and J. Y. Huang, J. Cryst. Growth, Vol. 265, No. 1, p. 127, 2004.