
N-doped ZnO 박막의 미세 구조 특성

이은주* · Ruirui Zhang* · 박재돈** · 윤기완*

Nano-structural Characteristics of N-doped ZnO Thin Films

Eunju Lee* · Ruirui Zhang* · Jaedon Park** · Giwan Yoon*

이 논문은 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 20090063076)

요 약

본 연구에서는 C-축 우선 배향 특성을 가지는 N-doped ZnO 박막을 증착하고 그 미세구조의 특성을 분석 비교하였다. ZnO 박막은 N₂O 가스 분위기에서 RF reactive magnetron sputtering 시스템을 사용하여 p-Si(100) 웨이퍼 위에 증착되었다. N₂O 가스는 N doping source로 사용되었으며, 전체 가스 유량에 대한 N₂O 가스의 비율 N₂O/(N₂O+Ar) 과 증착 전력을 증착의 주요 공정 변수로 선택하여 다양한 가스 비율과 증착 전력에 대한 박막의 미세 구조 특성을 비교 분석하였다. 특히, Auger electron spectroscopy (AES)를 이용하여 ZnO 박막 내에 들어가 존재하는 불순물 N의 수직분포를 분석하였고, 여러 가지 증착 조건에서 제작된 ZnO 박막의 표면형상 및 미세구조 특성을 Scanning Electron Microscope (SEM)를 이용하여 분석하였다.

ABSTRACT

N-doped ZnO thin films with c-axis preferred orientation were prepared on p-Si(100) wafers, using an RF magnetron sputter deposition. For ZnO deposition, N₂O gas was employed as a dopant source and various deposition conditions such as N₂O gas fraction and RF power were applied. The depth profiles of the nitrogen [N] atoms incorporated into the ZnO thin films were investigated by Auger Electron Spectroscopy (AES) and the nano-scale structural characteristics of the N-doped ZnO thin films were also investigated by a scanning electron microscope (SEM) technique.

키워드

ZnO 박막, N-doped ZnO, p-type ZnO, 나노 스케일 박막, 고주파 마그네트론 스퍼터

Key word

ZnO thin films, N-doped ZnO, p-type ZnO, nano-thin film, RF magnetron sputtering

* 한국과학기술원 (KAIST)

접수일자 : 2009. 10. 30

** 국방과학연구소 (ADD)

I. 서 론

Zinc Oxide(ZnO)는 hexagonal wurtzite 구조를 가지는 넓은 direct band gap($E_g \sim 3.3\text{eV}$, 300K)의 II-VI족 화합물 반도체 물질이다. ZnO는 큰 exciton binding 에너지(60meV)와 투명성 등으로 인해 광전소자로 널리 활용되고 있다. 최근에는 특히 ZnO의 화학적 안정성, 가시광선 영역에서의 투과특성, 저온 증착 공정과 우수한 전기적 특성 등으로 인해 박막트랜지스터 (Thin Film Transistor, TFT)의 액티브 층 (active layer) 또는 투명 전도성 산화물 (Transparent conducting oxide, TCO)의 투명박막전극의 형성물질로 각광받고 있다. 다만 ZnO 박막을 광범위한 차세대 반도체 소자 물질로 적용하는데 있어서는 안정된 p형 전도성의 확보가 필수조건이 된다. p형 전도성을 얻기 위한 doping source로는 질소원자(N)가 크기나 에너지 준위 및 보상 효과 등을 고려할 때 가장 효과적인 dopant로 알려져 있다 [1].

이러한 도핑된 ZnO 박막의 p형 전도성 향상을 위한 전기적, 광학적 분석에 대한 연구는 활발히 이루어져 오고 있으나, 구조적 특성 분석에 대한 연구는 수행된 바가 비교적 적다. 이러한 관점에서 볼 때, 더 체계적인 p형 전도성 향상 연구와 정밀한 물질의 특성 조절을 위해서는 도핑된 ZnO 박막의 미세 구조적 분석이 선행될 필요가 있다. 또한 박막의 결정성을 향상시키는 것이 우수한 p-type 특성을 얻는데 기여할 수 있다는 연구 결과도 보고된 바 있어 [2], 도핑된 ZnO 박막의 구조적 특성 연구는 더 의미를 가질 수 있다.

본 연구에서는 도핑 소스로 N_2O 가스를 사용하여 RF 스퍼터링 방식으로 증착된 ZnO 박막에 대해 N이 ZnO 박막 내로 안정적으로 치환되어 들어가 존재하고 있는지를 AES를 이용하여 분석하고, 또 증착 공정 조건의 변화에 따른 박막의 구조적 특성을 연구하였다.

II. 실험 방법

본 연구에서는 RF reactive magnetron sputtering 방식을 이용하여 ZnO 박막을 증착하였다. 직경 4인치의 ZnO

세라믹 타겟(순도99.99%)을 이용하였고, 기판은 4인치 p-Si(100) 웨이퍼를 사용하였다.

표1은 본 실험에서 사용된 증착 조건을 나타내고 있다. 초기 진공은 $5 \times 10^{-6}\text{Torr}$ 까지 형성시킨 후, 전체 50 sccm의 $\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$ 혼합가스를 체임버 내로 흘려주어 20 mTorr의 공정압력에서 증착을 진행하였다. 박막의 증착에 앞서 타겟 표면에 흡착된 불순물을 제거하기 위해 pre-sputtering 공정을 15분 동안 진행하였으며, 이때 기판은 기판과 타겟 사이의 서터에 의해 보호되었다. 일정하고 균일한 박막형성을 위해 증착 중 8 rpm의 속도로 기판을 회전시켰다. 전체 가스 유량에 대한 N_2O 가스의 비율 [$\text{N}_2\text{O}/(\text{N}_2\text{O}+\text{Ar})$]과 증착 전력을 증착의 주요 공정 변수로 선택하여, 다양한 가스비율과 증착 전력에 대한 박막의 특성을 조사하였다.

각 증착 조건에서 제작된 시편의 표면형상 및 ZnO 박막의 미세구조의 특성은 Scanning Electron Microscope (SEM)를 이용하여 조사하였고, Auger Electron Spectroscopy (AES)를 이용하여 박막의 깊이에 따른 표면원소의 조성변화 및 화학 상태를 분석하였다.

표 1. N-doped ZnO 박막의 증착 조건
Table. 1 Deposition conditions of N-doped ZnO thin films

Deposition Conditions	base pressure	$5 \times 10^{-6}\text{Torr}$
	working pressure	20 mTorr
	working gas	$\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$ mixture
	substrate temperature	Room temperature
	rotation speed	8 rpm
Deposition variables	working gas ratio	0%~60%
	RF power	80W~240W

III. 결과 및 분석

2.1 ZnO 박막 내의 존재하는 N 조사

N은 p형 전도성을 얻기 위한 가장 효과적인 dopant로 알려져 있으며, p형 전도성 연구에 있어 N₂, NO, N₂O, NH₃, Zn₃N₂, CH₃COONH₄, NH₄NO₃ 등과 같은 여러 종류의 질소 소스가 다양한 박막 성장 기술에 따라 사용되고 있다.

이 중 N₂O 가스는 O₂ 보다 강하고 NO₂ 보다는 약한 산화 가스로서, 그 dissociation energy (N-N:5.16eV, N-O: 6.37eV) 와 ionization potential (N₂O: 12.9eV) 이 각각 N₂ (N-N: 9.76eV, N₂: 15.65eV) 의 경우보다 작으므로 질소 소스로부터 N 원자를 보다 쉽게 떼어낼 수 있으며 인체에 무해한 장점이 있다 [3].

불순물을 첨가하지 않은 ZnO 박막은 비화학량론적 결합으로 인해 원천적으로 n 형 반도체 특성을 나타낸다. 또한 Vo 또는 Zni 와 같은 고유 결합에서 기인하는 p 형 불순물의 자기보상(self-compensation) 효과와 낮은 고용도 등의 문제로 인해 안정된 p 형 ZnO 박막을 얻기가 매우 어렵다 [4][5]. 특히 N의 경우 ZnO 물질 내에서 매우 낮은 고용도를 가지므로 ZnO 박막 내부로 N 불순물이 적절히 치환되어 들어갔는지 여부의 조사가 필요하다.

그림1.은 RF 전력을 변화시켰을 때, N-doped ZnO의 표면 원소의 조성 변화 및 화학 상태를 AES를 이용하여 분석한 depth profile을 나타내고 있다. depth profile 해석의 편의를 위해 질소 함량의 크기를 10배 확대한 추세선을 함께 도시하였다. 모든 경우에 있어서 질소 원자는 전체의 약 1~2%이내의 비율로 치환되어 있으며, 상당한 양의 불순물 N이 박막 내로 주입되어 치환되었음을 확인할 수 있다. 다만, 인가 전력의 변화에도 불구하고 각각의 경우 N 함량의 변화는 크지 않다.

2.2 N₂O가스 비율 변화에 따른 ZnO 박막의 결정성 분석

전체 가스 유량에 대한 N₂O 가스의 비율에 따른 ZnO 박막의 표면형상 및 미세구조를 확인하기 위해 N₂O 가스 비율을 0%~60%로 변화시켜 가며 증착하였다. 이때, 증착 전력은 120W, 13.56 MHz의 RF 전력을 인가하여 실험을 진행하였다.

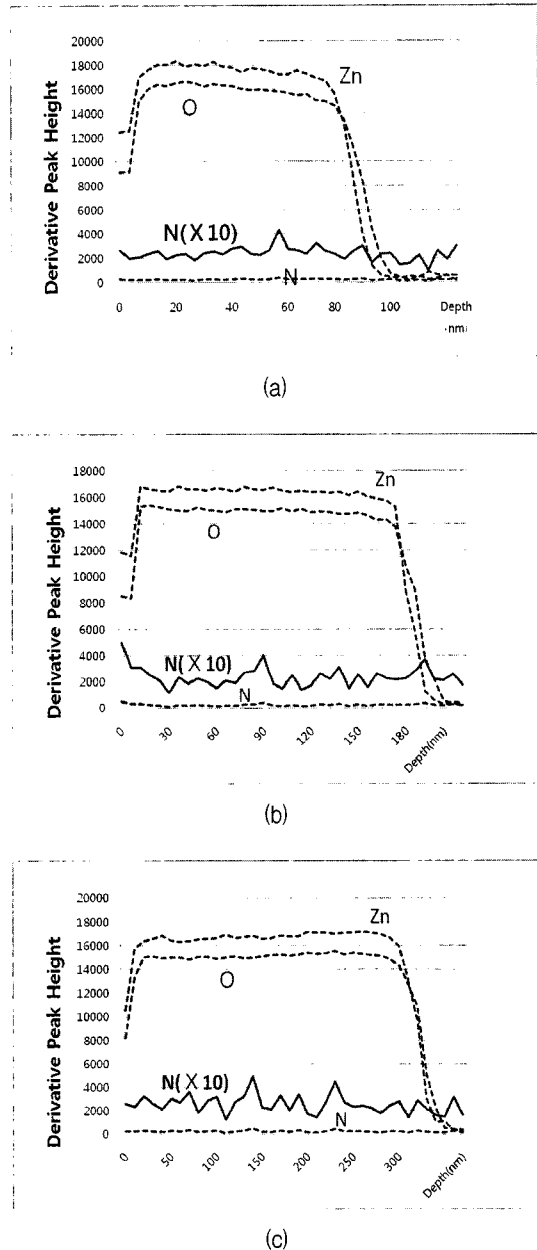


그림 1. 인가 고주파 전력 변화에 따른 N-doped ZnO 박막의 AES 수직 분포 분석 :

(a) 80W (b) 120W (c) 180W

Fig. 1. AES depth profiles of N-doped ZnO thin films as a function of RF power :

(a) 80W (b) 120W (c) 180W

그림 2와 그림 3은 각각 N_2O 가스 비율에 따른 N-doped ZnO 박막의 표면 형상과 단면 형상을 보여주는 SEM 사진을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 N_2O 의 비율이 30% 이하에서는 입자 크기가 비교적 크며 균일하지 않은 ZnO 다결정이 얻어졌으나, N_2O 의 비율이 40% 이상에서는 미세하고 균일한 크기의 ZnO 다결정이 형성됨을 관찰할 수 있다. 또한 N_2O 가스를 체임버 내로 유입시키지 않은 채 Ar 가스만으로 공정을 진행한 경우 (a)와 비교할 때, N_2O 가스를 유입시킨 경우의 ZnO 박막의 c축 우선 배향 특성이 향상되었음을 알 수 있다. 그러나 N_2O 가스 비율 변화에 따른 ZnO 박막의 c축 우선 배향 특성은 큰 차이 없이 모두 기판에 수직인 결정립 구조로 형성되었음을 확인 할 수 있다.

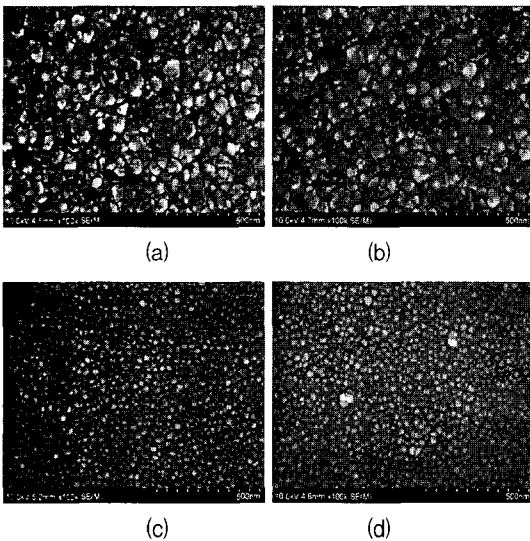


그림 2. N_2O 가스 비율 변화에 따른 N-doped ZnO 박막의 표면 SEM 사진 : $N_2O/(N_2O+Ar)$
 (a) 0%(b) 30% (c) 40% (d) 60%
 Fig. 2. SEM top views of N-doped ZnO thin films as a function of N_2O fraction : $N_2O/(N_2O+Ar)$
 (a) 0%(b) 30% (c) 40% (d) 60%

따라서 Ar 가스와 함께 적절한 비율의 N_2O 가스를 반응가스로 사용하는 것이 박막의 결정성을 향상시킬 수 있다. 이는 ZnO 박막 내부로 전기적 활성 원자를 도핑하는 경우 박막 내에 내부 스트레인(internal strain)이 발생하여 격자의 왜곡을 초래함으로써 결과

적으로 박막의 결정성에 영향을 미치는 것으로 추측할 수 있다 [6].

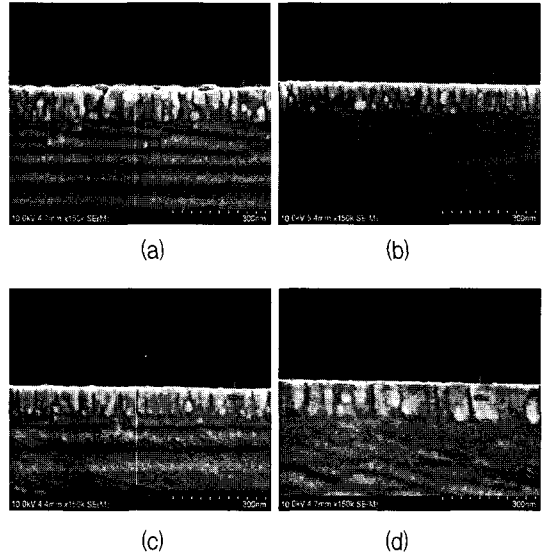


그림 3. N_2O 가스 비율 변화에 따른 N-doped ZnO 박막의 단면 SEM 사진 : $N_2O/(N_2O+Ar)$
 (a) 0% (b) 30% (c) 40% (d) 60%
 Fig. 3. SEM cross-sectional views of N-doped ZnO thin films as a function of N_2O fraction : $N_2O/(N_2O+Ar)$ (a) 0%(b) 30% (c) 40% (d) 60%

2.3 인가 RF 전력 변화에 따른 ZnO 박막의 결정성 분석

ZnO 박막 증착 시에 필요한 공정 변수로 RF 전력을 각각 80W, 120W, 180W, 240W로 인가하여 실험을 진행하였다. 이때, N_2O 가스 비율은 앞선 실험 결과를 참고하여 기판에 수직으로 잘 정렬된 균일한 ZnO 결정을 얻도록 하는 40%의 비율로 유지하였다.

그림 4 및 그림5는 각각 RF 전력 변화에 따른 ZnO 박막의 표면 및 단면의 SEM 사진을 보여 주고 있다. 인가 RF 전력이 80W 일 때, 매우 미세하고 균일한 결정의 ZnO 박막이 얻어졌으나, 인가 전력을 점차 증가시키에 따라 결정입자의 크기가 증가하고 매우 불균일해 지는 것을 확인 할 수 있다. 또한 증착된 박막의 두께가 증가하여 증착 속도와 c축 우선 배향 특성도 점차 향상되는 것을 확인할 수 있다.

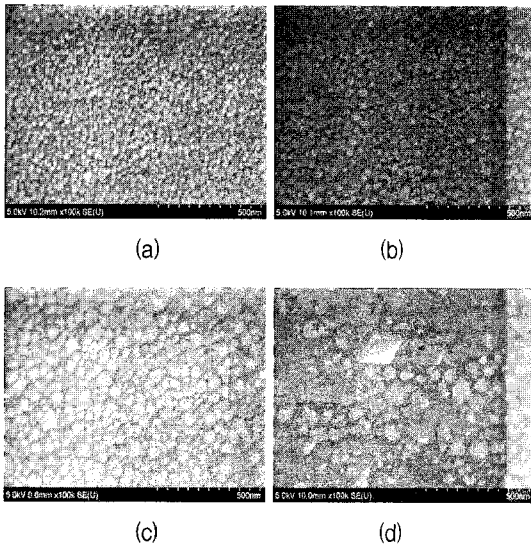


그림 4. 인가 고주파 전력 변화에 따른 N-doped ZnO 박막의 표면 SEM 사진 :
 (a) 80W (b) 120W (c) 180W (d)240W
 Fig. 4. SEM top views of N-doped ZnO thin films as a function of RF power :
 (a) 80W (b) 120W (c) 180W (d)240W

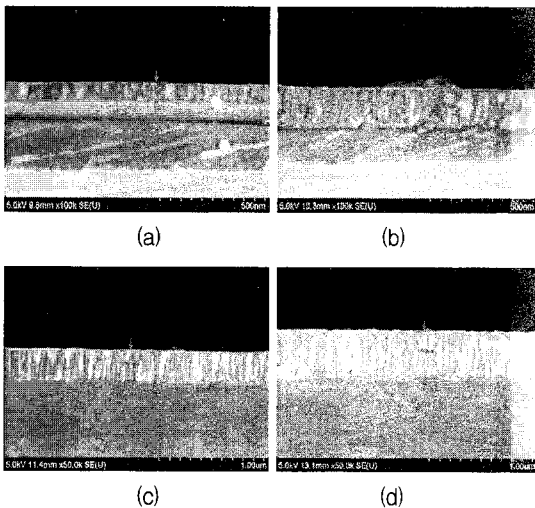


그림 5. 인가 고주파 전력 변화에 따른 N-doped ZnO 박막의 단면 SEM 사진 :
 (a) 80W (b) 120W (c) 180W (d)240W
 Fig. 5. SEM cross-sectional views of N-doped ZnO thin films as a function of RF power :
 (a) 80W (b) 120W (c) 180W (d)240W

이는 인가 전력의 증가로 인해 기판의 온도가 증착 중 상승하고 동시에 그 상승한 기판의 온도는 박막의 초기 결정핵 생성 과정에 영향을 주어 이후의 결정 성장에 영향을 미친 것으로 추정된다 [7].

IV. 결 론

본 연구에서는 도핑 소스 (doping source)로 N_2O 가스를 이용하여 RF 스퍼터링 방식으로 성장시킨 N-doped ZnO 박막의 표면 조성 원소를 분석하고, 공정조건의 변화가 결정성에 미치는 영향을 조사하였다. N_2O 가스로 도핑된 ZnO 박막에서 대략 1% 전후의 N 불순물이 안정적으로 치환되어 있음을 AES 분석을 통하여 확인하였다. 또한 공정조건 중 N_2O 반응 가스의 비율과 인가 RF 전력의 변화에 따른 결정 입자의 크기와 입계의 균일성, c축 우선배향 특성 및 증착 속도에 미치는 영향을 알아 보았다. 이와 같은 N 도핑된 ZnO 박막의 결정성 연구를 바탕으로 보다 더 안정되고 향상된 p형 전도성을 가지는 고품위의 박막 제조를 위한 최적의 공정 조건에 대한 더욱 체계적인 연구가 이루어질 것을 기대한다.

감사의 글

본 연구는 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구 (No. 20090063076)로서, 관계부처에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Park C. H., Zhang S. B. and Wei S. H., "Origin of p-type doping difficulty in ZnO : The impurity perspective", Phys. Rev. B, 66, 073202, 2002
- [2] J.G. Lu, L.P. Zhu, Z.Z. Ye, F. Zhuge, B.H. Zhao, J.Y. Huang, L. Wang, and J. Yuan, "p-type ZnO films by codoping of nitrogen and aluminum and ZnO-based p-n

homojunctions", J. Cryst. Growth, 283, 413-417, 2005

[3] Xin-Li Guo, Hitoshi Tabata, and Tomoji Kawai, "Epitaxial growth and optoelectronic properties of nitrogen doped ZnO films on (1120) Al₂O₃ substrate", J. Cryst. Growth, 237-239, 544-547, 2002

[4] W. Walukiewicz, "Defect formation and diffusion in heavily doped semiconductors", Phys. Rev. B, 50, 5221, 1994

[5] C. G. Van de Walle, D. B. Laks, G. F. Neumark, and S. T. Pantelides, "First-principles calculations of solubilities and doping limits: Li, Na, and N in ZnSe", Phys. Rev. B, 47, 9425, 1993

[6] H. P. He, F. Zhuge, Z. Z. Ye, LP. Zhu, F. Z. Wang, B. H. Zhao, and J. Y. Huang, "Strain and its effect on optical properties of Al-N codoped ZnO films", J. Appl. Phys. 99, 023503, 2006

[7] Wu. S, G. Yan, M. Lee, R. Ro, and Chen. K.I, "Sputtering ZnO films on Langasite and its SAW properties", IEEE Trans. Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency control, Volume 54, Issue 12, pp. 2456 - 2461, December 2007

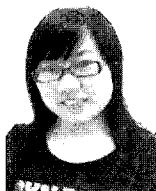
저자소개



이은주(Eunju Lee)

2002. 고려대학교 전기전자전파
공학부 학사
2008.~ KAIST 전기및전자공학과
석사과정

※ 관심분야 : RF device, thin films



Ruirui Zhang

2008. 지린 대학교(중국)
통신공학과 학사
2008.~ KAIST 전기및전자공학과
석사과정

※ 관심분야 : RF device, thin films



박재돈(Jaedon Park)

2000. 한양대학교
전자전기공학과 학사
2002. 한국정보통신대학교
공학부 석사

2002.~ 국방과학연구소 연구원

※ 관심분야 : MIMO system, space time coding



윤기완(Giwan Yoon)

1983. 서울대학교 재료공학과
학사

1985. KAIST 재료공학 석사

1994. Univ. of Texas (미) 재료공학
박사

1985.~1990. LG 전자 주임연구원

1994.~1997. Digital Equipment Corporation (미)
선임연구원

1997.~2008. 한국정보통신대학교 공학부 교수

2009.~ KAIST 전기및전자공학과 교수

※ 관심분야 : multifunctional intelligent devices and
technologies for RF and wireless applications