

# ALD로 성장된 ZnO박막에 대한 질소이온 조사효과

김희수\*

단국대학교 응용물리학과, 나노센서바이오텍 연구소, 용인 448-701

(2009년 8월 10일 받음, 2009년 8월 17일 수정, 2009년 8월 19일 확정)

ZnO는 육방정계결정구조의 물질로서 3.37 eV의 넓은 띠 간격과 60 meV의 큰 exciton 결합에너지에 따른 높은 효율의 자외선발광으로 짧은 파장의 빛 (녹, 청, 자외선)을 내는 LED (Light Emitting Diode) 분야에서 관심을 기울이고 있는 물질이다. LED제작을 위해서는 n형의 ZnO와 p형의 ZnO가 필요하지만 기본적으로 ZnO는 n형이므로 신뢰성 있는 p형 ZnO박막을 제작하기 위한 노력이 기울여지고 있다. 본 연구에서는 ALD (Atomic Layer Deposition)로 제작된 ZnO박막에 20 keV의 에너지를 갖는 질소이온을  $10^{13} \sim 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>로 조사한 후 Hall 효과 측정장치를 이용하여 질소이온 조사에 따른 전기적 특성변화를 조사하였다.

주제어 : ZnO, n형 ZnO, p형 ZnO, 원자층 박막 증착법, ALD, 질소이온조사

## I. 서 론

ZnO는 육방정계결정구조를 가지며 3.37 eV의 넓은 띠 간격과 60 meV의 큰 exciton결합에너지에 따른 높은 효율의 자외선발광이 가능하므로 광소자로서 응용가능성이 매우 큰 물질이다 [1-5]. 대표적인 광학소자인 LED (Light Emitting Diode)의 경우 GaN가 상용화되어 있으며 ZnO는 양질의 대형 단결정 성장이 가능할 뿐 아니라 재현성이 뛰어난 나노구조를 만들 수 있는 다양한 합성법이 제시되고 있어 GaN의 대체물질로서 연구되고 있다. ZnO를 합성하는 대표적인 방법들은 CVD (Chemical Vapor Deposition), MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), MBE (Molecular Beam Epitaxy), PLD (Pulsed Laser Deposition) 등이 있으며 [6-11] 최근 ALD (Atomic Layer Deposition)를 이용하여 비교적 저온에서 매우 얇고 균일한 박막을 성장시키는 연구 [12-16,18-20]가 수행되고 있다. 그러나 ZnO는 기본적으로 n형의 성질을 띠고 있으므로 LED와 같은 광학소자를 만들기 위해서는 p형의 ZnO박막합성기술이 필수적이다. 이를 위해 다양한 방법으로 p-형 불순물을 주입하는 연구가 수행되고 있는데 대표적인 방법은 공정과정 중에 불순물을 삽입하여 화학적 결합을 유도하는 방법 [21-24]과 수 십~수 백 keV로 가속된 이온을 직접 박막에 조사하여 불순물을 물리적으로 주입하는

방법 [25-28]이 있다. 다양한 합성공정 중 ALD공정을 이용한 ZnO박막성장은 비교적 최근에 시도되고 있는 방법으로서 ALD공정으로 성장된 ZnO박막에 이온을 직접 조사한 후 특성변화를 관찰한 결과는 거의 보고되지 않았다. 본 연구에서는 ALD를 이용하여 성장시킨 ZnO박막에 20 keV의 질소이온을  $10^{13} \sim 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>로 조사한 후 이온조사량에 따른 carrier특성 변화와 이동도 및 비저항의 변화에 대하여 조사하였다.

## II. 실험

ZnO박막을 유리기판 위에 ALD를 이용하여 증착하였다. 전구체는 DEZn (Diethylzinc), 반응물은 H<sub>2</sub>O를 사용하였다. DEZn의 기화를 위한 용기의 온도는 -15 °C를 유지하였으며 H<sub>2</sub>O의 용기는 30 °C를 유지하였다. 이송가스와 퍼지 (purge)가스는 Ar을 이용하여 DEZn/Ar/H<sub>2</sub>O/Ar 순으로 400 cycle을 증착하였다. 박막성장을 위한 공정변수는 다음 표와 같다.

박막증착 후 증착된 형태는 FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope)을 이용하여 관찰하였고 성장된 박막의 적절한 깊이에 질소이온을 주입하기 위하여 TRIM code (the Transport of Ions in Matter, version

\* [전자우편] ap005334@dankook.ac.kr

Table 1. Experimental conditions of ALD to deposit ZnO thin films on glass substrates.

Parameters	Conditions
Source	DEZn(Diethylzinc)
Reactant	H <sub>2</sub> O
Substrate	Glass
Substrate temp.	210℃
Canister temp.(DEZn/H <sub>2</sub> O)	-15℃/ 30℃
Cycle sequence and flow rate	DEZn/Ar/H <sub>2</sub> O/Ar = 10/10/10/10 (sccm)
Process time	1/5/1/5 (second)

SRIM-2008) [29]를 이용하여 주입 깊이를 결정하였다. 이온의 주입은 한국지질자원연구원의 다목적 이온가속기를 이용하였으며 20 keV의 에너지를 갖는 질소이온을  $10^{13} \sim 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>로 조사하였다. 박막의 두께가 얇고 이온이 주입된 깊이도 크지 않으므로 후열처리하는 수행하지 않았다. 이온조사 후 질소이온 조사량에 따른 carrier 특성을 Hall 측정을 통해 조사하고 이동도와 비저항의 변화를 비교하였다.

### III. 결과 및 논의

Fig. 1은 TRIM을 이용하여 20 keV의 질소이온을 조사할 경우의 박막 내 주입분포를 전산모사한 것이다. 조사된 질소이온은 약 350 Å 깊이를 최대로 시료두께 전반에 걸쳐서 분포됨을 알 수 있다.

Fig. 2는 ALD를 이용하여 증착한 박막의 단면 및 표면

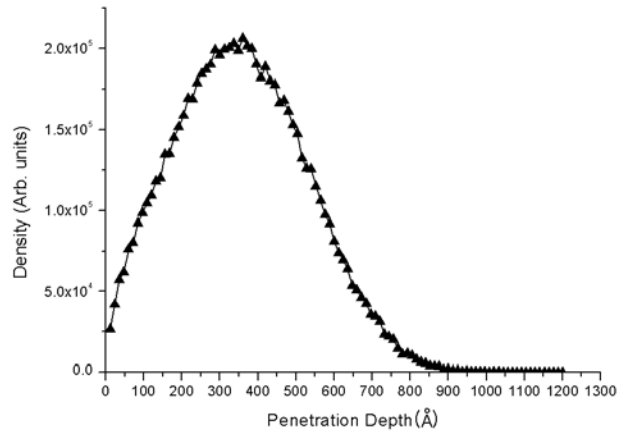


Figure 1. 20 keV N ion distribution as a function of penetration depth with the TRIM code.

을 FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 관찰한 것이다. Fig. 2의 왼쪽그림은 단면사진으로서 400 cycle의 공정에서 약 650 Å의 두께의 박막이 형성됨을 확인하였다. 이는 약 1.6 Å/cycle의 증착률로서 일반적으로 보고되고 있는 ALD의 단위 cycle당 증착률인 1.4~2.8 Å/cycle의 범위의 값을 가지고 있다 [2,7-8,15]. 본 실험에서는 박막증착을 위한 기판으로서 유리 기판을 사용하는 관계로 결정성을 향상시키기 위해 유리기판의 온도를 다소 높은 210 ℃로 설정하였다. 이와 같이 다소 높은 기판온도는 표면에서의 OH<sup>-</sup>기의 감소를 가져오므로 비교적 박막의 성장률이 작은 것으로 보인다 [16]. Fig. 2의 오른쪽 그림은 표면사진으로서 비교적 균일한 입자크기를 갖는 박막이 증착되었음을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 질소이온의 조사량에 따른 전자 carrier 밀도

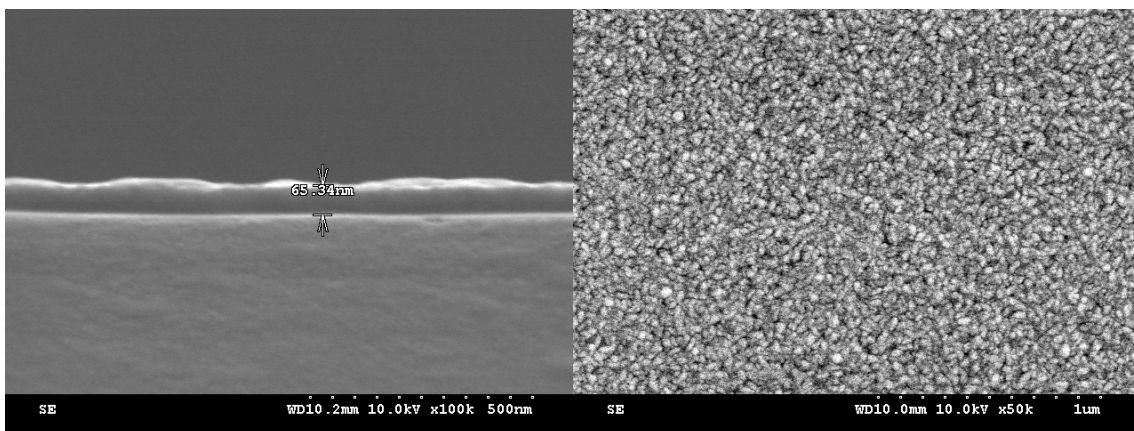


Figure 2. Cross-sectional FESEM image of ZnO film grown on glass substrate(thickness ~ 65 nm)(left) and surface FESEM image(right).

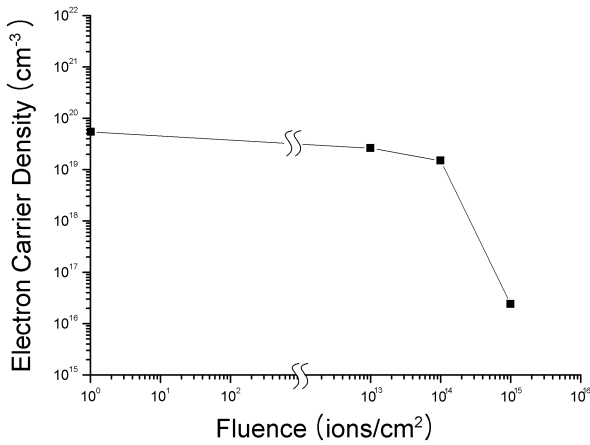


Figure 3. Electron carrier density of ZnO films as a function of 20 keV N ion fluence.

변화이다. 본 실험에 사용된 질소이온이 조사되지 않은 시료의 전자 carrier 밀도는  $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 로 측정되었다. 이는 질소이온 조사실험에 사용하지는 않았으나 본 실험실에서 ALD를 이용하여 유리기판 위에 화학양론적으로 성장시킨 ZnO박막(유리기판 온도 150 °C, 2.6 Å/cycle)이 갖는 전자 carrier 밀도인  $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 에 비해 약간 높은 값이다. 이는 기판온도가 다소 높는데 따른 OH<sup>-</sup>기의 감소에 따라 O/Zn의 비율이 감소하여 전자 carrier 밀도를 높이는 것으로 보인다 [16]. 즉 Zn의 비율이 높을수록 침입형 Zn (Zn interstitial)의 밀도 역시 증가하는데 이 침입형 Zn는 ZnO 박막에서 전자 주개 (electron donor)로 기능하는 것으로 알려져 있다 [16,17,28]. 질소이온 조사결과 조사량이  $10^{13} \sim 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ 일 때까지는 큰 변화가 없었고  $10^{15}$

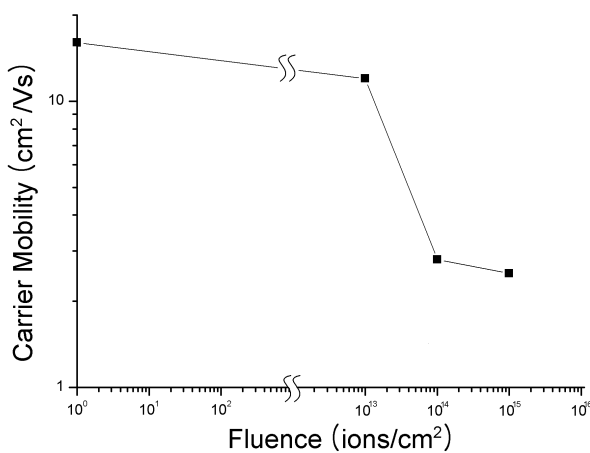


Figure 4. Electron carrier mobility of ZnO films as a function of 20 keV N ion fluence.

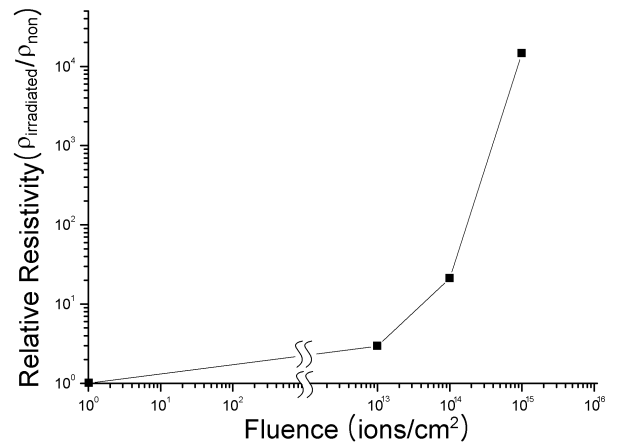


Figure 5. Relative resistivity of ZnO films as a function of 20 keV N ion fluence.

ions/cm<sup>2</sup>의 조사량에서 급격한 전자 carrier 밀도감소를 보이고 있으며 질소이온을 조사하지 않은 시료와 비교하여 전자 carrier 밀도가 수 천분의 1로 감소하고 있다. 이는 주입된 질소이온으로 인해 전자 받개 (electron acceptor)로 기능하는 Zn 공공 (Zn vacancy) [30,31]의 증가를 가져와 박막 내 전자 carrier의 농도감소를 가져오는 것으로 보인다.

Fig. 4는 질소이온의 주입량에 따른 이동도( $\mu$ ) 특성변화이다. 질소이온의 주입량 증가에 따라 이동도가 조사 전 16 cm<sup>2</sup>/Vs에서  $10^{15} \text{ ions/cm}^2$ 의 조사 후 최소 2.5 cm<sup>2</sup>/Vs 까지 감소하고 있다. 이는 질소이온 주입에 따른 표면결함의 증가에 따른 것으로 보인다.

Fig. 5는 질소이온의 조사에 따른 조사전후의 비저항( $\rho$ )의 변화율( $\rho_{\text{조사후}}/\rho_{\text{조사전}}$ )을 나타낸 것이다. 이는 전하운반자의 농도( $n$ )와 이동도( $\mu$ )와 관련된 일반적인 관계  $\rho = 1/en\mu$ 를 이용하여 계산한 것이다. 질소이온을  $10^{15} \text{ ions/cm}^2$ 으로 조사한 경우 최대  $10^5$  배로 비저항이 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 질소이온의 조사량 증가에 따른 표면결함의 증가에 따른 이동도 감소와 주입된 질소이온으로 인한 박막 내 전자 carrier 농도의 감소에 따라 비저항의 급격한 증가가 발생하는 것으로 이해된다.

#### IV. 결 론

본 실험에서는 ALD를 이용하여 성장시킨 ZnO박막에 20 keV의 질소이온을  $10^{13} \sim 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ 의 농도로 주입한 후 이온주입 농도에 따른 전자 carrier의 특성 변화에

대하여 조사하였다. 조사량의 증가에 따라  $10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>의 조사량에서 전자 carrier의 밀도가 수 천 분의 1로 감소하여 ZnO 박막은 강한 n형에서 약한 n형으로 carrier특성이 변화하였다. 그러므로 질소이온을 가속시켜 조사하는 방법이 ALD로 성장된 ZnO박막의 carrier특성을 변화시키는 데 있어 유효함을 알 수 있다. 또 질소이온 조사량이 증가함에 따라 표면결함이 증가하여 이동도의 감소를 가져왔고 질소이온 조사 전과 비교해  $10^5$  배에 달하는 비저항의 증가가 관찰되었으며 이는  $\rho = 1/en\mu$ 의 관계를 따랐다. 이온조사에 따른 결함이 원인인 전기적 특성변화의 경우 열처리를 통해 특성을 향상시킬 수 있으므로 향후 서로 다른 에너지를 갖는 질소이온의 분할조사로 깊이에 따른 박막내의 질소이온 농도를 균일하게 하고 후속 열처리 공정을 통해 ZnO 박막의 p형 carrier 특성변화를 위한 연구를 진행할 계획이다.

### 감사의 글

“이 연구는 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행되었음(No. 20090057453).”

### 참고문헌

- [1] Min Suk Oh, Lee Kimoon, Lee Kwang H, Sung Hoon Cha, Jeong Min Choi, Lee Byoung H, Sung Myung M, and Im Seongil, *Advanced Functional Materials*, **19**, 726-732 (2009).
- [2] S. J. Lim, S. Kwon, and H. Kim, *Applied Physics Letters*, **91**, 183517-183519 (2007).
- [3] H. C. Cheng, C. F. Chen, and C. Y. Tsay, *Applied Physics Letters*, **90**, 012113-012115 (2007).
- [4] E. Bellingeri, D. Marre, I. Pallecchi, L. Pellegrino, and A. S. Siri, *Applied Physics Letters*, **86**, 012109-012111 (2005).
- [5] Elvira M. C. Fortunato, Pedro M. C. Barquinha, Ana C. M. B. G. Pimentel, Alexandra M. F. Gonçalves, António J. S. Marques, Rodrigo F. P. Martins, and Luis M. N. Pereira, *Applied Physics Letters*, **85**, 2541-2543 (2004).
- [6] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, and G. Nunes, Jr., *Applied Physics Letters*, **82**, 1117-1119 (2003).
- [7] S. J. Lim, S. Kwon, and H. Kim, *Thin Solid Films*, **516**, 1523-1528 (2008).
- [8] A. W. Ott and R. P. H. Chang, *Materials Chemistry and Physics*, **58**, 132-138 (1999).
- [9] S. Christoulakis, M. Suche, M. Katharakis, N. Katsarakis, E. Koudoumas, and G. Kiriakidis, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **10**, 331-334 (2005).
- [10] X. D. Chen, C. C. Ling, S. Fung, and C. D. Beling, *Applied Physics Letters*, **88**, 132104-132106 (2006).
- [11] N. H. Nickel and F. Friedrich, *Applied Physics Letters*, **87**, 211905-211907 (2005).
- [12] L. Dunlop, A. Kursumovic, and J. L. MacManus-Driscoll, *Applied Physics Letters*, **93**, 172111-172113 (2008).
- [13] M. Schuisky and J. W. Elam, *Applied Physics Letters*, **81**, 180-182 (2002).
- [14] M. Scharrer, X. Wu, A. Yamilov, H. Cao, and R. P. H. Chang, *Applied Physics Letters*, **86**, 51113-51115 (2005).
- [15] J. Lim and C. Lee, *Thin Solid Films*, **515**, 3335-3338 (2007).
- [16] Semyung Kwon, Seokhwan Bang, Seungjun Lee, Sunyeol Jeon, Woojo Jeong, Hyungchul Kim, Su Cheol Gong, Ho Jung Chang, Hyung-ho Park, and Hyeongtag Jeon, *Semicond. Sci. Technol.*, **24**, 035015 (2009).
- [17] Yuming Sun and Hezhou Wang, *Physica B*, **325**, 157-163 (2003).
- [18] S. J. Noh, S. K. Lee, E. H. Kim, and Y. J. Kong, *Current Applied Physics*, **6**, 171-173 (2006).
- [19] 김희수, 한국진공학회지 제16권 3호, 205-209 (2007).
- [20] 이두형, 권새롬, 이석관, 노승정, 한국진공학회지 제 18권 4호, 296-301 (2009).
- [21] Chongmu Lee, Su Young Park, and Jongmin Lim,

- Journal of the Korean Physical Society, **50**, 590-593 (2007).
- [22] Tahir Zaidi, William E. Fenwick, Andrew Melton, Nola Li, Shalini Gupta, Hongbo Yu, Abdallah Ougazzaden, and Ian Ferguson, Journal of Crystal Growth, **310**, 5011-5015 (2008).
- [23] Zhiyan Xiao, Yichun Liu, Jiyang Zhang, Dongxu Zhao, Youming Lu, Dezhen Shen, and Xiwu Fan, Semicond. Sci. Technol., **20**, 796-800 (2005).
- [24] Veeramuthu Vaithianathan, Yong Hee Lee, Byung-Teak Lee, Shunichi Hishita, and Sang Sub Kim, Journal of Crystal Growth, **287**, 85-88 (2006).
- [25] Kun Wang, Zhibo Ding, Tianxiang Chen, Di Chen, Shude Yao, Zhuxi Fu, Nuclear Instruments, and Methods in Physics Research B **266**, 2962-2965 (2008).
- [26] Shu-Yi Tsai, Yang-Ming Lu, and Min-Hsiung Hon, Journal of Physics: Conference Series **100**, 042037 (2008).
- [27] Sakaguchi Isao, SATO Yoshiyuki, Haneda Hajime, and Ohashi Naoki, Japanese Journal of Applied Physics, **45**, 7053-7055 (2006).
- [28] X. D. Zhang, C. L. Liu, Z. Wang, Y. Y. Lu, and L. J. Yin, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **254**, 83-86 (2007).
- [29] <http://www.srim.org/>.
- [30] F. Tuomisto, V. Ranki, and K. Saarinen, Physical Review Letters **91**, 205502 (2003).
- [31] K. P. Vijayakumar, P. M. Ratheesh Kumar, C. Sudha Kartha, K. C. Wilson, F. Singh, K. G. M. Nair, and Y. Kashiwaba, Phys. Stat. Sol. (A)203, No. 5, 860-867 (2006).

## Study of the Nitrogen-Beam Irradiation Effects on ALD-ZnO Films

H. S. Kim\*

*Department of Applied Physics, Institute of Nanosensor and Biotechnology, Dankook University, Yongin 448-701*

(Received August 10, 2009, Revised August 17, 2009, Accepted August 19, 2009)

ZnO, a wurtzite lattice structure, has attracted much attention as a promising material for light-emitting diodes (LEDs) due to highly efficient UV emission resulting from its large band gap of 3.37 eV, large exciton binding energy of 60 meV, and low power threshold for optical pumping at room temperature. For the realization of LEDs, both n-type ZnO and p-type ZnO are required. Now, n-type ZnO for practical applications is available; however, p-type ZnO still has many drawbacks. In this study, ZnO films were grown on glass substrates by using atomic layer deposition (ALD) and the ZnO films were irradiated by nitrogen ion beams (20 keV,  $10^{13}\sim 10^{15}$  ions/cm<sup>2</sup>). The effects of nitrogen-beam irradiation on the ZnO structure as well as the electrical property were investigated by using field-emission scanning electron microscopy (FESEM) and Hall-effect measurement.

Keywords : ZnO, N-type ZnO, P-type ZnO, Atomic layer deposition, ALD, Nitrogen ion irradiation

\* [E-mail] ap005334@dankook.ac.kr