한국산학기술학회논문지
Vol. 8, No. 3, pp. 472-476, 2007

P-형 ZnO 박막 특성 안정성 향상에 대한 연구

남형진[1*], 차경환[1]

Study on Stability Enhancement of P-type ZnO Thin Film Properties

Hyoung-Gin Nam[1*] and Kyung-Hwan Cha[1]

요 약 본 연구에서는 p-형 ZnO 박막 증착법 및 특성의 안정화 방안에 대하여 조사하였다. p-형 ZnO는 AlAs와 ZnO target을 사용하여 RF magnetron sputtering 기법으로 co-deposition하여 제작하였으며 특성 변화를 조사하기 위해 250℃에서 144시간까지 스트레스 인가 시간을 변화하며 Photoluminescence 및 Hall 측정을 수행하였다. 연구 결과 co-deposition 은 p-형 박막을 제작하기 위해 유효한 방법인 것으로 밝혀졌으며, 특히 고온에서 이루어지는 과정을 수행하기 전 30% H2O2용액에 1분간 처리하는 것이 이후의 열처리 과정 중 발생하는 특성 변화를 크게 억제하는 것으로 관찰되었다.

Abstract In this study, we investigated methods for p-type ZnO deposition as well as stability enhancement of its properties. The film was prepared by co-depositing AlAs and ZnO in a RF magnetron sputtering system. Property variation was monitored with photoluminescence and Hall measurements by stressing the films at 250℃ for various duration upto 144 hours. Results indicated that co-deposition is a useful method for p-type ZnO preparation. In particular, pre-treatment in 30% H_2O_2 for 1min was observed to be effective in reducing the property variation taking place during the subsequent high temperature processes.

Key Words : p-type ZnO, AlAs co-deposition, H_2O_2 treatment

1. 서 론

최근 Flat Panel Display(FPD) 분야에서는 OLED(Organic Light Emitting Diode)에 많은 관심이 집중되고 있다. 아직은 수동픽셀 구조를 채택하고 있으나 능동픽셀 구조로 변환하려는 경향이 뚜렷하다. 이러한 새로운 구조를 채택할 수 있는 가장 좋은 방법은 투명반도체의 개발 및 이를 사용한 소자개발이다. 이러한 추세에 힘입어 투명반도체로서 ZnO에 대한 많은 연구가 수행되고 있으며 이를 사용한 반도체소자 제작도 이미 발표되고 있다[1-2]. ZnO 는 박막 내에 존재하는 oxygen vacancy(V_o), zinc interstitial(Zn_i), zinc anti-site(Zn_o), oxygen interstitial(O_i), zinc vacancy(V_{Zn}) 등의 native defects에 의해 증착 시 n-형 특성을 갖는 것으로 보고된다[3]. V_o는 deep level defect로서 mid-band gap 근처에 위치하여[4] 직접적으로 캐리어 생성에 관여하지는 않으나 hole killer라 불릴 정도로 self-compensation 수단으로서 박막의 전도성에 작용한다. 한편 최근에는 여러 가지 원소들을 도핑하여 n-형 또는 p-형 특성을 갖는 박막 제작 연구가 많이 진행 되고 있는데[5-6] 이는 native defects에 의한 캐리어 농도가 응용소자 제작에 사용하기에는 낮은 편이기 때문이다. 하지만 p-형 제작의 경우 캐리어 농도 등 소자 제작을 위해서 보장되어야 하는 박막 특성의 안정성이 self-compensation 현상 때문에 확보되지 못한 채 적지 않은 어려움이 잔존하고 있어 ZnO 사용의 확대에 걸림돌로 작용하고 있으며 p-형 도핑을 위한 연구는 아직도 실용수준에 달하는 해결책을 제시하지 못하고 있다.

이에 본 연구에서는 V_o의 최소화와 더불어 쉽게 도핑할 수 있는 방법과 소자의 안정성을 향상시킬 수 있는 방법 확보에 목적을 두고 우선 native defects에 의해 일반적으로 생성되는 n-형 박막의 counter 도핑을 쉽게 하기

이 논문은 2006년 충남R&D 클러스터 사업의 지원에 의하여 연구되었음
[1]선문대학교 전자공학과
*교신저자: 남형진(hgnam@sunmoon.ac.kr)

위해 본 연구진이 확립한 양질의 박막 즉 진성 반도체에 가까운 박막을 증착할 수 있는 증착조건에서 cluster 도핑 방법을 이용하여 p-형 ZnO 박막을 제작한 다음 H_2O_2 처리를 통하여 박막특성의 변화를 최소화함으로써 특성의 안정성을 향상시키고자 하였다. 본 논문에서는 이러한 연구의 결과에 대하여 서술하였다.

2. p-형 ZnO 박막 제작 및 열적 스트레스 인가

p-형 박막 제작은 co-deposition 방법을 사용하여 수행하였다. 즉, AlAs와 ZnO targets를 사용하여 RF magnetron sputtering 방법으로 동시에 증착하였다. Target으로는 ZnO(3", 4N)와 AlAs(3", 4N)를 이용하였고, 반응가스로는 Ar(5N)과 O_2(5N)를 이용하였다. 기판으로는 대면적 디스플레이라는 응용분야를 고려하여 유리 또는 실리콘 기판 상에 약 500nm 성장된 SiO_2 박막을 사용하였다. RF power는 ZnO의 경우 240W, AlAs의 경우 80W로 조절하였다. 초기 진공으로는 ~$5x10^{-7}$torr를 확보한 다음 증착 시 압력은 20mtorr를 유지하였으며, 증착은 상온에서 30분 간 진행되었다. Ar의 주입량은 진성반도체에 가까운 박막특성 확보를 위해 35.5sccm으로 O_2 주입량은 32sccm으로 각각 고정하였다. 박막두께는 Field Emission Secondary Electron Microscopy(FESEM) 측정결과 약 100nm인 것으로 관찰되었다.

증착된 박막에 대해 질소분위기 아래 600℃에서 5분간 열처리 과정을 수행하였으며 경우에 따라서는 열처리 과정 이전에 30% H_2O_2용액에 박막을 1분 간 담가두는 처리를 먼저 수행하였다. 이러한 두 가지 방법이 p-형 ZnO 특성의 안정성에 미치는 영향을 조사하기 위해서는 각각의 샘플에 250℃에서 최대 144시간까지 장시간 열적 스트레스를 인가하고 이에 따른 특성변화를 분석하였다. 모든 열처리 공정은 3영역 전기로에서 수행되었다.

박막의 물성 및 전기적 특성 분석을 위해서는 X-ray Difraction(XRD), FESEM, Photoluminescence(PL), Energy-Dispersive Spectroscopy(EDS) 및 four-point probe, I-V, Hall 측정을 각각 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 p-형 ZnO 박막 증착

표 1에는 co-deposition 후 600℃에서 5분간 N_2 분위기에서 열처리 한 후 측정한 Hall 분석 결과를 제시하였다. 증착 시 가스 조성비를 산소가 아르곤보다 많은 조건으로 설정할 경우 p-형 박막이 형성된다는 본 연구진의 이전 연구 결과[7]와 일치하는 것으로서 이동도와 캐리어 농도가 비교적 높은 것을 알 수 있다. 측정된 결과는 전도 형태나 캐리어 농도 모두 native defects보다는 도핑에 의한 것임을 의미한다. 한편 그림 1은 EDS 측정 결과를 보여주고 있다. EDS 측정은 박막의 표면을 분석하기 위해 x-ray power를 사용한 장비의 최소치인 4KeV까지 낮추어 수행하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 Zn, O, Al, As의 peak가 검출되었으며 기판에 의한 Si peak도 함께 검출 되었다.

표 1. 질소 분위기에서 5분 annealing한 샘플의 Hall 측정 결과

mobility (cm^2/Vs)	260
concentration (#/cm^3)	2.43e19
resistivity (Ω-cm)	9.89e-4
conductivity type	p-형

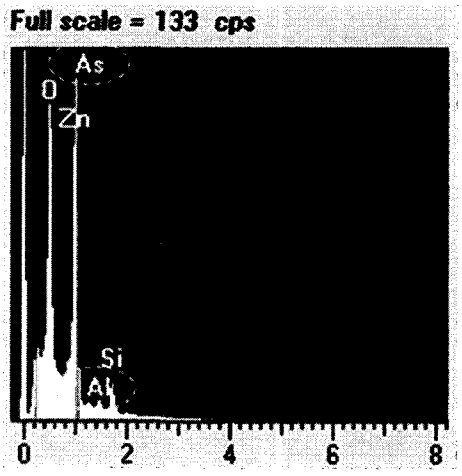
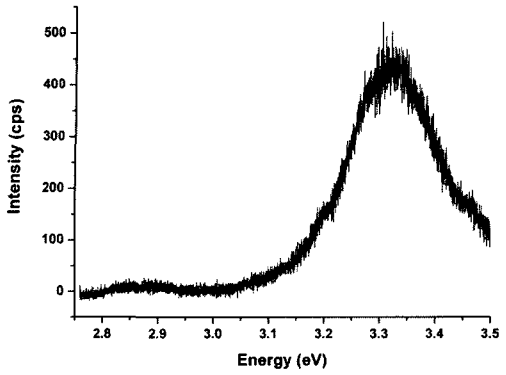
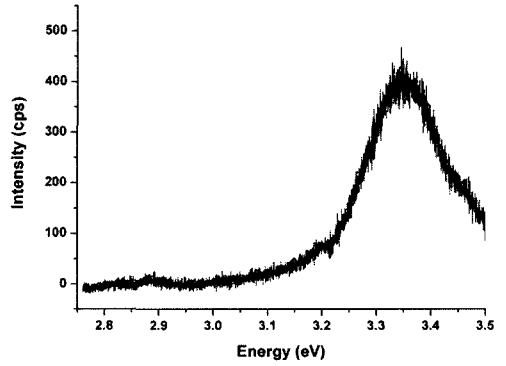


그림 1. co-deposition 후 EDS 분석 결과(x-ray power=4KeV)

그림 2에는 co-deposition 방법으로 준비한 샘플들의 PL 분석 결과를 제시하였다. 그림 2(a)에서 볼 수 있듯이 증착 후 600℃에서 5분간 N_2 분위기에서 열처리를 한 경우에서는 ~3.316eV에서 peak가 관찰되었다. 한편 증착 후 30% H_2O_2용액에서 1분간 처리를 한 다음 위와 같은 조건으로 열처리를 한 경우에서는 ~3.349eV에서 peak가 관찰되었다.



(a) 증착 후 열처리한 샘플



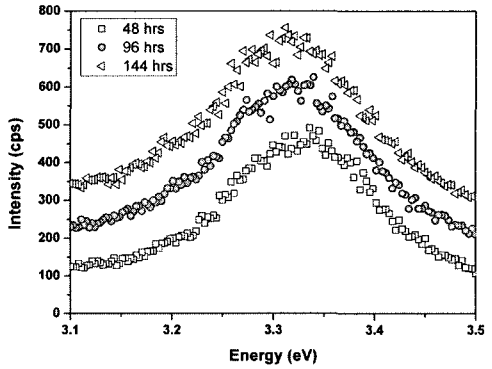
(b) 열처리 전 30% H_2O_2용액에서 처리한 샘플

그림 2. As doped 샘플에 대한 PL 분석 결과

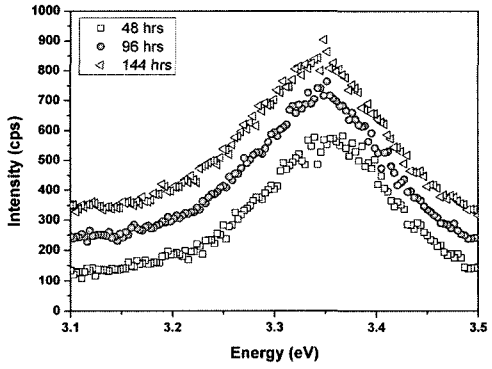
V. Vaithianathan. et. al[8]과 Ryu. et. al[9]에 의하면 As-doped ZnO의 NBE A^0X가 3.354eV에서 나타난다. 또한 질소로 도핑된 ZnO의 경우 A^0X는 3.315eV에 위치하며 이는 'deep' A^0X라고 보고되어 있다[10]. 한편 Teke et. al.[11]의 undoped ZnO에 대한 PL 분석에 따르면 ~ 3.359eV를 경계로 A^0X peaks는 이보다 작은 에너지 대역에 분포하고 D^0X peaks는 이보다 큰 에너지 대역에 분포한다. 이러한 보고들을 고려할 때 본 연구에서 관찰된 peak들은 모두 A^0X라고 여겨지며 이는 Hall 분석 결과와도 일치하는 것이다. 하지만 peak의 위치를 볼 때 증착 후 열처리를 한 경우의 샘플은 As보다는 열처리 시에 질소의 영향을 많이 받은 것으로 보이는 반면 열처리 전 30% H_2O_2용액에서 처리한 샘플의 경우에는 열처리 시 질소의 영향을 덜 받는 것으로 관찰되었다. 이는 30% H_2O_2용액이 박막 특성의 변화를 억제하는 효과가 있음을 보여주는 것이라 하겠다.

3.2 p-형 ZnO에 대한 열 스트레스 측정

그림 3에는 준비된 샘플에 열적 스트레스를 인가한 다음 인가 시간에 따라 분석한 PL 스펙트럼을 제시하였다. 인가 시간에 따른 각 PL 스펙트럼은 명확하게 볼 수 있도록 수직방향으로 임의의 양만큼 이동하였다. 그림 3(a)에서 볼 수 있듯이 co-deposition 후 600℃에서 5분간 N_2 분위기 아래 열처리 한 샘플의 경우 NBE A^0X 값이 3.316eV~3.330eV까지 시간에 따라 변화됨을 보였으며 그 변화량은 14eV정도임을 알 수 있다. 반면 그림 3(b)에 제시한 바와 같이 열처리 전 30% H_2O_2용액에서 처리를 한 샘플의 경우 250℃에서 144시간동안 스트레스를 인가하였음에도 불구하고 NBE A^0X 값이 일정하게 3.349eV를 유지하고 있다.



(a) 증착 후 열처리한 샘플



(b) 열처리 전 30% H_2O_2용액에서 처리한 샘플

그림 3. 열적 스트레스 인가 시간에 따른 As doped 샘플의 PL 분석 결과

앞에서 언급한 실험 결과들에 의하면 AlAs를 사용한 co-deposition 방법은 p-형 기판을 형성하기 위한 유효한 방법임을 알 수 있다. As-deposited 샘플의 경우 비저항이 측정할 수 없을 정도로 크게 관찰되어 dopant가 활성화되지 못한 것으로 관찰되었으며 이들의 활성화를 위하여

열처리를 하는 경우 박막 특성이 열처리 분위기에 의한 유의할 만한 영향을 받는 것으로 PL 분석 결과 밝혀졌다. 이러한 현상은 이미 잘 알려진 p-형 ZnO 특성의 불안정성과 일치하는 것이다. 반면 열처리 전에 30% H_2O_2용액에서 처리를 하는 경우에는 열처리 후 특성 변화가 상당히 줄어든 것을 관찰할 수 있었다. 즉, H_2O_2용액에서의 처리는 이후의 고온 과정 중 발생하는 박막 특성의 변화를 억제함으로써 특성의 안정성을 향상시키는 것을 알 수 있다. 특성 변화를 억제하는 메카니즘에 대해서는 현재 명확하게 언급할 수는 없으나 H_2O_2용액이 ZnO와 반응하는 과정에서 생성된 활성 산소가 *grain boundary*를 passivate시킴으로써[12] 이후 열처리 과정에서 일어나는 확산 등을 억제하는 것으로 사료된다.

4. 결론

ZnO 박막의 고유 특성을 고려하여 p-형으로 counter 도핑하기 수월한 박막 증착법과 제작된 박막의 특성 안정화 방법에 대해 연구하였다. 샘플은 AlAs와 ZnO를 동시에 증착하는 방법으로 준비하였다. Hall 분석 결과 제작된 샘플은 p-형인 것으로 판명되었으나 PL 분석에 의하면 dopant의 활성화를 위한 열처리를 진행한 분위기 가스인 질소에 의해 박막 특성이 많은 영향을 받은 것으로 나타났다. 또한 열처리된 샘플에 열적 스트레스를 인가한 경우 인가 시간에 따라 PL의 peak 위치도 유의하게 변화하는 것으로 관찰되었으며 이는 박막 특성이 변화하였음을 나타내는 것이다. 반면 열처리를 하기 전에 30% H_2O_2 용액에서 1분간 처리한 샘플에서 획득한 PL 분석 결과는 As으로 도핑된 샘플에 대한 타 연구 결과와 잘 일치하였으며 250℃에서 144시간동안 스트레스를 인가하였음에도 불구하고 PL 스펙트럼에 유의한 변화는 관찰되지 않았다. 이는 고온 과정을 수행하기 전에 H_2O_2용액에서 처리하는 것이 박막 특성의 안정화에 매우 유효한 것임을 나타내는 것이다. 이러한 효과는 H_2O_2용액이 ZnO와 반응하는 과정 중 발생하는 활성 산소에 의해 grain boundary가 passivate되는데 따른 이후 열처리 과정 중의 확산 억제에 의한 것으로 사료된다.

참고문헌

[1] P. Wang, N. Chen, Z. Yin, F. Yang, C. Peng, R. Dai, and Y. Bai, "As-doped p-type ZnO films by sputtering and thermal diffusion process", J. Appl. Phys. 100, 43704 (2006)

[2] Y. Kwon, Y. Li, Y. W. Heo, M. Jones, P. H. Holloway, D. P. Norton, Z. V. Park, and S. Li, "Enhancement-mode thin-film field-effect transistor using phosphorus-doped (Zn,Mg)O channel", Appl. Phys. Lett. 84 (14), 2685 (2004)

[3] A. Janotti and C. G. Van de Walle, "Oxygen vacancies in ZnO", Appl. Phys. Lett. 87, 122102 (2005)

[4] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner, "Recent progress in processing and properties of ZnO", Prog. Mat. Sci. 50, 293 (2005)

[5] T. Hirao, M. Furuta, H. Furuta, T. Matsuda, T. Hiramatsu, H. Hokari, M. Yoshida, H. Ishii, and M. Kakegawa, "Novel top-gate zinc oxide thin-film transistors (ZnO TFTs) for AMLCDs", Inform. Disp. 23 (1), 29 (2007)

[6] T. M. Barnes, K. Olson, and C. A. Wolden, "On the formation and stability of p-type conductivity in nitrogen-doped zinc oxide", Appl. Phys. Lett. 86, 112112 (2005)

[7] 차경환, 이규항, 조남인, 남형진, "높은 비저항을 갖는 ZnO 박막 증착에 관한 연구", 한국반도체및디스플레이장비학회 2006년 추계학술대회 논문집, p.p. 47-50

[8] V. Vaithianathan, B. Y. Lee, and S. S. Kim, "Preparation of As-doped p-type ZnO films using a Zn3As2/ZnO target with pulsed laser deposition", Appl. Phys. Lett. 86, 62101 (2005)

[9] Y. R. Ryu, T. S. Lee, and H. W. White, "Properties of arsenic-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition", Appl. Phys. Lett. 83, 87 (2003)

[10] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, and G. Cantwell, "Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy", Appl. Phys. Lett. 81, 1830 (2002)

[11] A. Teke, U. Ozqur, S. Dogan, X. Gu, H. Morkoc, B. Nemeth, J. Nause, and H. O. Everih, "Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO", Phys. Rev. B 70, 195207 (2004)

[12] T. K. Gupta and W. G. Carlson, "A grain-boundary defect model for instability/stability of a ZnO varistor", J. Mat. Sci. 20, 3487 (1985)

남 형 진(Hyoung-Gin Nam) [정회원]

- 1984년 8월 : University of Texas at Austin 전자공학과 (공학사)
- 1986년 8월 : University of Texas at Austin 전자공학과 (공학석사)
- 1991년 12월 : University of Texas at Austin 전자공학과(공학박사)
- 1992년 5월 ~ 1995년 2월 : 한국전자통신연구소 선임연구원
- 1995년 3월 ~ 현재 : 선문대학교 전자공학부 부교수

<관심분야> : 반도체 공정, 반도체 소자 설계, ASIC 설계

차 경 환(Kyung-Hwan Cha) [정회원]

- 2004년 2월 : 선문대학교 전자정보통신공학부 (공학사)
- 2006년 8월 : 선문대학교 전자공학과 (공학석사)
- 2006년 6월 ~ 현재 : I3system 연구원

<관심분야> : 반도체 공정, IR 센서 설계 및 제작