

## AlAs로 도핑된 ZnO 박막 특성에 대한 연구

남형진<sup>1\*</sup>, 차경환<sup>2</sup>

### Study on AlAs-doped ZnO Thin Film Properties

Hyoung-Gin Nam<sup>1\*</sup> and Kyung-Hwang Cha<sup>2</sup>

**요 약** 본 연구에서는 AlAs와 ZnO target을 사용하여 RF magnetron sputtering 시스템에서 layer-by-layer 방법으로 증착한 ZnO 박막의 특성에 대하여 조사하였다. 또한 열처리 전에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액을 사용한 처리가 박막 특성에 미치는 영향도 조사하였다. 연구 결과 열처리 조건에 따라 n-형 또는 p-형 박막이 형성되는 것으로 관찰되었다. 이러한 결과는 박막의 전도 형태를 임의로 수정할 수 있음을 의미하는 동시에 박막 특성의 열적 불안정성을 암시하는 것이기도 하다. 144시간까지 스트레스를 인가한 후 측정된 박막 특성 결과 열처리 과정 중 발생하는 이러한 박막 특성 변화는 열처리 전 박막을 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액에 1분간 처리함으로써 억제할 수 있는 것으로 관찰되었다.

**Abstract** In this study, we investigated the properties of ZnO thin films prepared by layer-by-layer method in RF magnetron sputtering system using AlAs and ZnO targets. Effects of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dip prior to thermal treatment were studied as well. Either n-type or p-type films were observed in our study depending on the annealing conditions. It thus indicates the feasibility of arbitrarily modifying the conductivity type. At the same time, it also implies the thermal instabilities of the film properties. Property measurements after stressing the films up to 144 hours showed that thermal variations of properties may be suppressed by pre-treatment in 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for 1min.

**Key Words** : p-type ZnO, AlAs layer-by-layer deposition, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment

## 1. 서 론

최근 Flat Panel Display(FPD) 분야에서는 Liquid Crystal Display(LCD), Organic Light Emitting Diode(OLED) 등에 많은 관심이 집중되고 있다. 특히 대부분의 OLED 경우 아직은 수동픽셀 구조를 채택하고 있으나 능동픽셀 구조로 변환하려는 경향이 뚜렷하다. 이러한 새로운 구조를 채택할 수 있는 가장 좋은 방법은 투명 반도체의 개발 및 이를 사용한 소자개발이다. 능동 LCD의 경우에도 실리콘 특히 비정질 실리콘을 투명반도체로 대체하여 투명도를 크게 향상시킬 수 있다. 이러한 추세에 힘입어 투명반도체로서 ZnO에 대한 많은 연구가 수행되고 있으며 이를 사용한 반도체소자 제작도 이미 발표되고 있다[1-2]. ZnO는 박막 내에 존재하는 자연 결함들에 의해 증착 시 n-형 특성을 갖는 것으로 보고된다[3]. 이들 결함 중 산소공공(V<sub>O</sub>)는 깊은 에너지 준위 결함로서

[4] 직접적으로 캐리어 생성에 관여하지는 않으나 자기보상 수단으로서 박막의 전도성에 작용한다. 한편 최근에는 여러 가지 원소들을 사용한 도핑을 통하여 n-형 또는 p-형 특성을 갖는 박막 제작 연구가 많이 진행되고 있다 [5-6]. 하지만 p-형 제작의 경우 캐리어 농도 등 소자 제작을 위해서 보장되어야 하는 박막 특성의 안정성이 자기보상 현상 때문에 확보되지 못한 채 적지 않은 어려움이 잔존하고 있어[6-7] ZnO 사용의 확대에 걸림돌로 작용하고 있으며 집합체 도핑[8-9] 등 새로운 방식이 등장하여 스트레인 에너지를 감소시키는 효과까지 있다고 보고되기도 하였으나[9] p-형 도핑을 위한 연구는 아직도 실용수준에 달하는 해결책을 제시하지 못하고 있다.

이에 본 연구에서는 V<sub>O</sub>의 최소화와 더불어 쉽게 도핑할 수 있는 방법 및 박막 특성의 안정성을 향상시킬 수 있는 방법 확보를 위해 AlAs를 집합체 도핑 소스로 이용하여 p-형 ZnO 박막을 제작한 다음 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리를 통하여 박막 특성의 변화를 최소화함으로써 특성의 안정성을 향상시키고자 하였다. 아울러 자연 결함들에 의해 일반적으로 생성되는 n-형 박막의 카운터 도핑을 쉽게 하기 위해

<sup>1</sup>선문대학교 전자공학부 부교수

<sup>2</sup>I3system 연구원

\*교신저자: 남형진(hgnam@sunmoon.ac.kr)

본 연구진이 확립한 양질의 박막 즉 진성 반도체에 가까운 박막을 증착할 수 있는 조건[10]을 사용하였다. 본 논문에서는 이러한 연구의 결과에 대하여 서술하였다.

## 2. ZnO 박막 제작 및 열응력 인가

박막 제작은 AlAs와 ZnO targets를 사용하여 RF magnetron sputtering 시스템에서 layer-by-layer 방법을 사용하여 수행하였다. Target으로는 ZnO(3", 4N)와 AlAs(3", 4N)를 이용하였고, 반응가스로는 Ar(5N)과 O<sub>2</sub>(5N)를 이용하였다. 기판으로는 대면적 디스플레이라는 응용분야를 고려하여 유리 또는 실리콘 기판 상에 약 500nm 성장된 SiO<sub>2</sub> 박막을 사용하였다. 고주파 전력(RF power)은 ZnO의 경우 240W, AlAs의 경우 80W로 조절하였다. 증착 순서는 우선 ZnO를 27분간 증착하고 AlAs를 8분간 증착한 다음 다시 ZnO를 27분간 증착하였다. ZnO의 증착율은 ~2.8nm/min이었으며 AlAs의 증착율은 ~1.3nm/min이었다. 초기 진공으로는 ~5x10<sup>-7</sup>torr를 확보한 다음 증착 시 압력은 20mtorr를 유지하였다. Ar의 주입량은 진성반도체에 가까운 박막특성 확보를 위해 35.5sccm으로 O<sub>2</sub> 주입량은 32sccm으로 각각 고정하였다.

증착된 박막에 대해 질소분위기 아래 500℃에서 열처리 과정을 수행하였으며 처리 시간은 10분에서 30분까지 변화하였다. 경우에 따라서는 열처리 과정 이전에 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액에 박막을 1분 간 담가두는 처리를 먼저 수행하였다. 이러한 두 가지 방법이 ZnO 특성의 변화에 미치는 영향을 조사하기 위해서는 각각의 샘플에 250℃에서 최대 144시간까지 장시간 열응력을 인가하고 이에 따른 특성변화를 분석하였다. 모든 열처리 공정은 3영역 전기로에서 수행되었다.

박막의 물성 및 전기적 특성 분석을 위해서는 X-ray 회절(XRD), Field Emission Secondary Electron Microscopy(FESEM), Energy-Dispersive Spectroscopy(EDS) 및 four-point probe를 사용한 비저항 측정, I-V 특성분석, Hall 측정을 각각 수행하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 AlAs-doped ZnO 박막의 특성

표 1에는 layer-by-layer 방법으로 증착한 ZnO 박막의 열처리 조건 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리 여부에 따른 Hall 측정 결과를 제시하였다. 여기서 샘플 #1은 500℃에서 10분간 N<sub>2</sub> 분

위기에서 열처리 한 것, 샘플 #2는 #1과 같은 조건으로 열처리를 하기 전 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리를 한 것, 샘플 #3은 30분간 열처리 한 것, 샘플 #4는 #3과 같은 조건으로 열처리를 하기 전 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리를 한 것이다. 표에서 볼 수 있듯이 10분간 열처리 한 경우 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리 여부에 무관하게 n-형 박막이 형성되었으며 30분간 열처리한 경우엔 p-형 박막이 형성되었다. 또한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 처리한 경우에 그렇지 않은 경우에 비해 이동도는 작고 비저항 값은 큰 것으로 조사되었다. 여기서 주지해야 할 것은 열처리 하지 않은 샘플의 비저항 값은 커서 측정이 불가능하였다는 점이다. 따라서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리는 열처리 과정에서 형성되는 결함들에 의해 비저항 값이 감소하는 현상을 어느 정도 억제한다고 판단된다.

표 1. 열처리 조건 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리 여부에 따른 Hall 측정 결과

샘플#	1	2	3	4
이동도 (cm <sup>2</sup> /Vs)	234	104	256	58
캐리어 농도 (1/cm <sup>3</sup> )	3.45 X 10 <sup>17</sup>	2.07 X 10 <sup>17</sup>	1.87 X 10 <sup>19</sup>	5.27 X 10 <sup>19</sup>
비저항 (mΩ-cm)	77.4	288	1.3	2.0
전도 형태	n	n	p	p

그림 1은 EDS 측정 결과 및 FESEM 단면 그림을 보여 주고 있다. EDS 측정은 박막의 표면을 분석하기 위해 x-ray power를 사용한 장비의 최소치인 4 keV까지 낮추어 수행하였다. 그림 1(a)에서 볼 수 있듯이 Zn, O, Al, As의 peak가 검출되었으며 기판에 의한 Si peak도 함께 검출되었다. 검출된 원자 비율을 inset에 함께 제시하였는데 Al의 양이 As의 양보다 ~4배 정도 되는 것을 볼 수 있다. 이는 증착 시 휘발성이 강한 As 일부가 증발한 결과인 것으로 여겨진다. 한편, 그림 1(b)를 보면 주상 성장을 한 것으로 보이며 이는 ZnO 박막의 잘 알려진 특성이다. 여기서 특이한 현상 하나는 증착 시 AlAs 층이 형성된 위치에서 ZnO의 주상 결정립이 굵긴 것으로 관찰되었다는 것이다. 즉, AlAs의 상하에 증착된 ZnO 박막이 서로 독립적으로 주상 성장을 한 것으로 보인다.

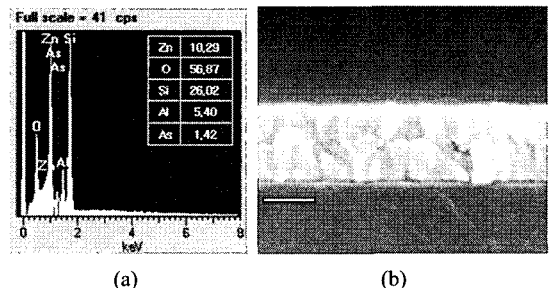


그림 1. 제작된 ZnO 특성 (a) EDS 분석 결과 (b) FESEM 단면 사진

그림 2에는 열처리 조건에 따른 AES 분석 결과를 제시하였다. 그림 2(a)에서 볼 수 있듯이 증착 후 500°C에서 10분간 N<sub>2</sub> 분위기에서 열처리를 한 경우에는 Al과 As이 ZnO 박막 내부로 확산한 양이 미미하였다. 그러나 AlAs 층이 위치한 영역에서 Zn의 양이 감소된 것을 볼 수 있다. 또한 ZnO와 SiO<sub>2</sub> 계면에서 Zn의 양이 크게 증가하고 O의 양이 급격하게 감소한 것으로 관찰되었으나 그 이유는 현재 확실하지 않다. 한편 같은 온도에서 30분간 열처리한 경우에는 그림 2(b)에서 볼 수 있듯이 Al과 As이 ZnO 박막 내로 상당 양 침투하였다. 하지만 이 경우에도 AlAs 층이 위치한 영역에서 Zn의 양이 감소되는 현상은 관찰되었다. 이러한 원자들의 분포는 열처리 시간을 250분까지 증가시켜도 크게 변화하지 않는 것으로 조사되었다. Al과 As의 확산 정도가 기대에 미치지 못한 점과 AlAs가 초기에 위치한 영역에서 Zn의 양이 감소하는 것을 감안할 때 Al과 As이 이 위치에서 각자의 산화막을 형성한 것으로 보인다. As이 열처리 시에 Zn 원자의 자리를 차지하며 산화됨과 동시에 아연공공(V<sub>Zn</sub>)을 2개 생성함으로써 억셉터 역할을 하는 것으로 보고된 바 있다 [7].

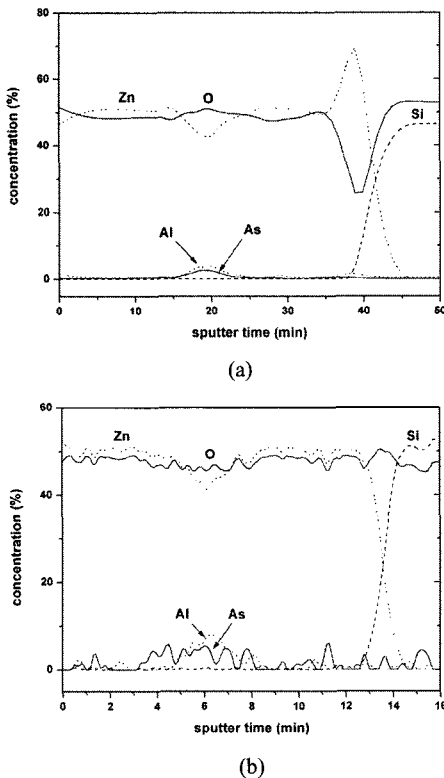
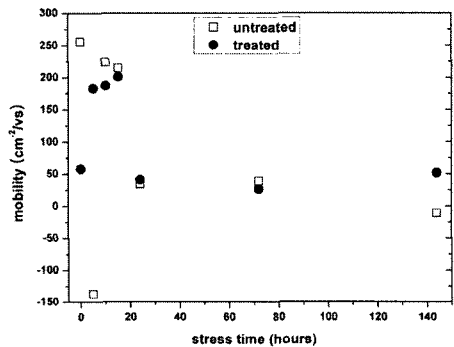


그림 2. 열처리 시간에 따른 ZnO의 AES 분석 결과 (a) 10분 처리 (b) 30분 처리

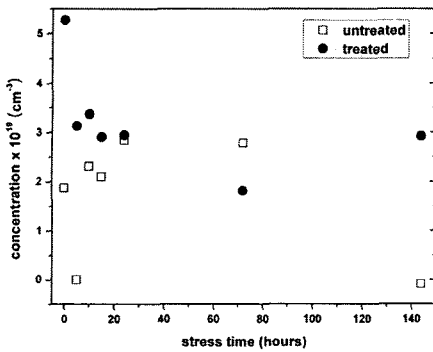
위 결과를 종합하여 볼 때 layer-by-layer 방식을 사용한 ZnO/AlAs/ZnO 구조의 박막은 열처리 후에 p-형 전도도를 갖는 것으로 조사되었다. 이동도는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리 여부에 따라 ~50에서 ~250까지 값을 갖으며 캐리어 농도도 10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup>에 달하는 것을 알 수 있었다. 하지만 Al과 As은 증착된 위치에서 각자의 산화막을 형성하는 것으로 분석되었으며 그 결과 As의 ZnO 박막 내로의 확산이 미미한 수준에 그치는 것으로 밝혀졌다. 또한 휘발성이 높은 As 특성에 의해 ZnO 박막에 존재하는 Al의 양에 비해 As의 양이 현저히 작은 것으로 분석되었다. 따라서 본 연구에서 수행된 증착법이 p-형 ZnO 박막을 제작하는 효율적인 방법으로 사용되기 위해서는 As의 확산을 향상시키는 한편 휘발을 억제할 수 있는 수단이 강구되어야 할 것으로 보인다.

### 3.2 AlAs-doped p-형 ZnO의 특성 변화

그림 3에는 제작된 샘플에 열응력을 인가한 다음 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리 여부에 따라 인가 시간의 함수로 Hall 측정 결과를 제시하였다. 그림 3(a)에서 볼 수 있듯이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리를 하지 않은 경우 인가 시간에 따라 이동도가 감소하는 경향을 보이거나 경우에 따라서는 전도 형태 자체가 p-형에서 n-형으로 변화하는 것을 알 수 있다. 그림에서 이동도를 음수로 나타낸 경우가 n-형 전도 형태를 보인 경우이다. 반면에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리된 경우 스트레스 인가 초기에는 이동도가 증가하나 이후에는 인가 시간과 무관하게 거의 일정한 이동도를 갖는 것으로 관찰되었다. 한편, 그림 3(b)에 제시한 캐리어 농도를 보면 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리가 안 된 경우 전도 형태 자체가 바뀌는 경우 때문에 매우 산만한 분포를 보이거나 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리를 한 경우에는 스트레스 초기에는 농도가 감소하나 스트레스 인가가 장시간 계속되면서 포화되는 듯한 경향을 보이는 것을 볼 수 있다. 여기서도 n-형 전도 형태를 보이는 경우 캐리어 농도는 음수로 표시하였다.



(a) Hall 이동도



(b) 캐리어 농도

그림 3. 열응력 인가 시간에 따른 AlAs-doped 샘플의 Hall 분석 결과

위의 스트레스 실험 결과들을 종합하여 볼 때 대체적으로 농도가 높을수록 이동도가 작은 것을 알 수 있다. 또한 열처리 과정을 수행하기 전 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리를 한 경우 처리하지 않은 경우에 비해 일반적으로 농도는 증가하나 이동도는 감소하는 것을 알 수 있다. 특히 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리를 안 한 경우에는 스트레스 인가 시간에 따라 심지어는 전도 형태가 바뀌는 현상도 목격되었다. 반면 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리를 한 경우에는 스트레스 인가 시간에 거의 무관하게 특성이 유지되는 것을 관찰하였다. 이는 앞의 AES 분석 시에 250분까지 열처리를 하여도 화학 조성비가 유사하게 유지된 결과와도 일치하는 것이다. 즉, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액에서의 처리는 이후의 열처리 과정 중 발생하는 박막 특성의 변화를 억제함으로써 특성의 안정성을 향상시키는 것을 알 수 있다. 특성 변화를 억제하는 메커니즘에 대해서는 현재 명확하게 언급할 수는 없으나 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액이 ZnO와 반응하는 과정에서 생성된 활성 산소가 결정립계를 부동태화시킴으로써[11] 이후 열처리 과정에서 일어나는 확산 등을 억제하는 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

AlAs를 사용하여 layer-by-layer 방법으로 ZnO/AlAs/ZnO 구조의 박막을 제작하고 그 특성을 분석하였다. 아울러 열처리 전 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액에서 처리하는 것이 박막 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 본 연구에서는 Al과 As이 열처리 과정 중 ZnO 내로 확산하는 정도가 미미한 것으로 관찰하였으며 이는 이들이 증착된 위치에서 각자의 산화막을 형성한 결과라고 주장하였다. 또한 ZnO 내에 존재하는 As 양은 Al 양보다 훨씬 적은 것으로 관찰되어 AlAs를 효율적인 집합체 도핑 소스로 활

용하기 위해서는 휘발성이 높은 As의 휘발을 억제하는 한편 ZnO 박막 내 확산 계수를 증가시킬 수 있는 방안이 강구되어야 한다고 제안하였다. 한편 제작된 ZnO 박막을 열처리하기 전 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액에서 처리하지 않은 샘플의 경우 스트레스 인가 시간에 따라 전도 형태가 변하는 등 비교적 커다란 박막 특성 변화를 보였지만 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액에서 처리한 경우에는 시간이 흐름에 따라 특성이 포화되어 거의 일정하게 유지되는 것을 관찰하였다. 본 연구에서는 이러한 현상을 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리가 특성 변화를 억제함으로써 얻은 특성의 안정성 향상이라고 판단하였다. 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리가 특성 변화를 억제하는 메커니즘은 확실하지 않으나 활성 산소에 의한 결정립계 부동태화의 결과일 것이라고 사료된다.

#### 참고문헌

- [1] P. Wang, et al., "As-doped p-type ZnO films by sputtering and thermal diffusion process", *J. Appl. Phys.*, vol. 100, p.p. 043704-043707, Aug. 2006
- [2] Y. Kwon, et al., "Enhancement-mode thin-film field-effect transistor using phosphorus-doped (Zn,Mg)O channel", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 14, p.p. 2685-2687, Apr. 2004
- [3] A. Janotti, et al., "Oxygen vacancies in ZnO", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, p.p. 122102-122104, Sep. 2005
- [4] S. J. Pearton, et al., "Recent progress in processing and properties of ZnO", *Prog. Mat. Sci.*, vol. 50, no. 3, p.p. 293-340, Mar. 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.*, vol. 23, no. 1, p. 29, Jan. 2007
- [6] T. M. Barnes, et al., "On the formation and stability of p-type conductivity in nitrogen-doped zinc oxide", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, p.p. 112112-112114, Mar. 2005
- [7] S. Limpijumnong, et al., "Doping by Large-Size-Mismatched Impurities: The Microscopic Origin of Arsenic- or Antimony-Doped p-Type Zinc Oxide", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 155504, Apr. 2004
- [8] L. G. Wang, et al., "Cluster-Doping Approach for Wide-Gap Semiconductors: The Case of p-Type ZnO", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 90, no. 25, p.p. 256401-256404, June 2003
- [9] K. Ip, et al., "Contacts to ZnO", *J. Cryst. Grow.*,

vol. 287, no. 1, p.p. 149-156, Jan. 2006

- [10] 차경환, 이규향, 조남인, 남형진, “높은 비저항을 갖는 ZnO 박막 증착에 관한 연구”, 한국반도체및디스플레이장비학회 2006년 추계학술대회 논문집, p.p. 47-50, 2006
- [11] T. K. Gupta, et al., "A grain-boundary defect model for instability/stability of a ZnO varistor", J. Mat. Sci., vol. 20, p.p. 3487-3500, 1985

차 경 환(Kyung-Hwan Cha)

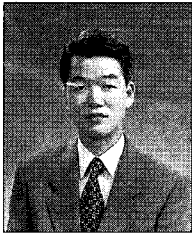
[정회원]



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

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

<관심분야>

반도체 공정, IR 센서 설계 및 제작