

원자층 증착법으로 성장된 ZnO 박막의 질소 도핑에 대한 연구

김도영^{1,a}

¹ 울산과학기술대학교 전기전자공학부

Nitrogen Doping Characterization of ZnO Prepared by Atomic Layer Deposition

Doyoung Kim^{1,a}

¹ School of Electricity and Electronics, Ulsan College, Ulsan 680-749, Korea

(Received August 20, 2014; Revised September 11, 2014; Accepted September 15, 2014)

Abstract: For feasible study of opto-electrical application regarding to oxide semiconductor, we implemented the N doped ZnO growth using a atomic layer deposition technique. The p-type ZnO deposition, necessary for ZnO-based optoelectronics, has considered to be very difficulty due to sufficiently deep acceptor location and self-compensating process on doping. Various sources of N such as N₂, NH₃, NO, and NO₂ and deposition techniques have been used to fabricate p-type ZnO. Hall measurement showed that p-type ZnO was prepared in condition with low deposition temperature and dopant concentration. From the evaluation of photoluminescence spectroscopy, we could observe defect formation formed by N dopant. In this paper, we exhibited the electrical and optical properties of N-doped ZnO thin films grown by atomic layer deposition with NH₃OH doping source.

Keywords: Atomic layer deposition p-type ZnO, Nitrogen, Dopant, Photoluminescence spectroscopy

1. 서 론

ZnO 박막은 최근 수년 동안 가장 연구가 많이 되는 화합물 반도체중 하나이다. 그 이유는 ZnO가 3.37 eV의 직접 천이 에너지 밴드갭을 가지고 있고 60 meV의 높은 엑시톤 결합에너지를 가지고 있어 실온에서 광검출 소자나 자외선발광다이오드, 레이저 등 광응용 소자의 소재로 활용이 가능하다는 것이다. [1] 특히 ZnO는 성장 방법이 다양할 뿐만 아니라 지구상에 풍부한 매장량을 가지고 있어 저가로 제작이 가능

하다는 장점이 있다. 그러나 ZnO 물질은 결정구조학적으로 침입형 Zn 원자와 산소 공공 (vacancy) 또는 외인성 불순물의 원인으로 자연적으로 n형의 상태로 존재하게 된다. 또한 ZnO를 p형으로 도핑하기 위하여 V족의 불순물을 이용하여 정공 농도를 증가시키는 방법을 사용할 경우 억셉터의 자기 보상 (self-compensation) [2] 현상으로 도핑된 정공 농도가 시간에 따라 감소하여 결국 p형 성질을 잃게 되는 현상이 발생하게 된다. 결국 이러한 문제 때문에 p형을 ZnO의 형성은 광소자 제작 및 응용을 하는데 가장 큰 문제점으로 나타나고 있다. 광 소자 응용이 가능한 고 품질의 p형 ZnO를 얻기 위하여 N [3], P [4], As [5]와 같은 V족의 원소가 도판트로 사용이 가능하다. 도판트 중에서 N는 P, As에 비하여 얇은 억셉터 레벨 (shallow acceptor level)을 가지고 있어

Corresponding author: dykim@uc.ac.kr

Copyright ©2014 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

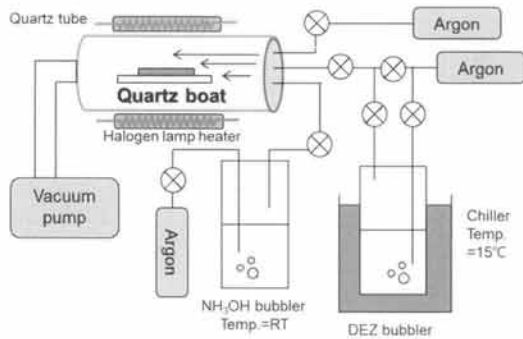


Fig. 1. Schematic diagram of atomic layer deposition system using a DEZ and NH₃OH source.

p형 ZnO를 형성하는데 유력한 원소로 알려져 있다. 이러한 N 원소는 N₂, NH₃, NO, NO₂ 등 다양한 물질을 적용할 수 있다. 기존의 연구 [6]에 따르면 N₂을 N 도판트 물질로 사용한 경우 p형의 특성이 아닌 n형의 특성을 나타내는 경우도 나타나며 이것은 결국 도핑과정에서 가스 상태의 N 원소를 조절하는 것이 매우 어렵다는 것을 의미하는 것이다. 그러므로 본 연구에서는 조절이 어려운 가스상의 N 원소를 보다는 NH₃OH와 같은 실온에서 액체형태의 물질을 적용함으로써 p형 ZnO를 형성하기 위하여 N 원소 공급원으로 적용하여 보고자 한다. p형의 ZnO 박막을 형성하기 위한 다양한 방법중에서 rf 스퍼터링 [7], 레이저 증착법 [8], 금속 유기 화학 기상 증착법 (MOCVD) [9], 분자빔 에피택시 (MBE) [10], 원자층 증착법 (ALD) [11] 등이 다양하게 적용되어 왔다. 이 중 ALD는 가스형태의 전구체 (precursor)가 자기제한적인 화학반응을 거쳐 표면에 단층으로 성장되는 것으로 결합이 적은 박막구조와 어떠한 형태의 기판 표면위에서 성장할 수 있는 장점이 있다. 본 논문에서는 새로운 형태의 도판트 공급원을 사용하여 자기제한적으로 형성되는 박막의 장점을 가진 ALD를 사용하여 증착된 p형 ZnO는 다양한 방법으로 박막의 특성이 분석되어 질 것이다.

2. 실험 방법

본 논문에서는 p형 ZnO 박막을 증착하기 위하여 그림 1과 같은 열 원자층 증착 (thermal ALD) 시스템을 이용하였다. 기판으로 사용된 25 mm × 25 mm

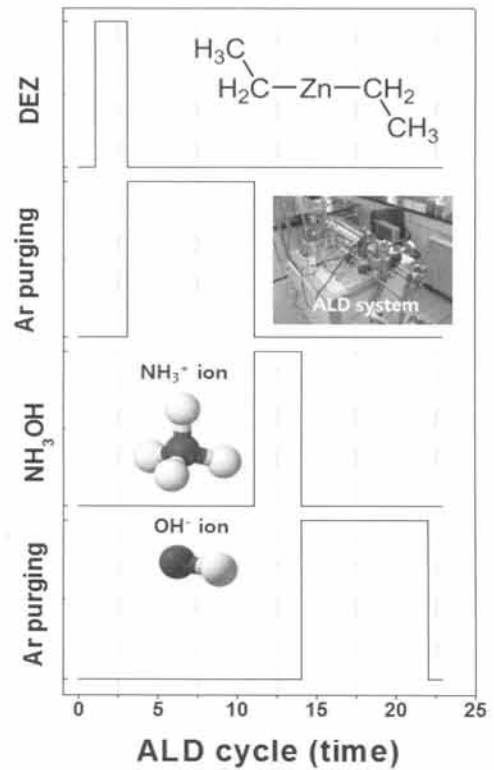


Fig. 2. Input time chart of precursor(DEZ), reactant (H₂O with NH₃OH) and Ar purging for ALD one cycle.

크기의 Eagle XG (Corning 제조)를 사용하였으며 기판 표면의 오염 제거를 위하여 아세톤, 메탄올, 탈이온수 (DI water)를 사용하여 넣은 초음파 세척기에서 10분 간 세척하였다. 세척 후에 시료 표면에 남아있는 세척액은 N₂ 기체로 건조시켰다. 균일한 기판 온도는 할로겐 램프히터를 석영관 외부에 설치하여 가열하였다.

기판의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 석영 boat에 열전대 게이지를 이용하여 온도를 측정하여 할로겐 램프히터를 조절하였다. 석영관은 불순물이 증착 도중 박막을 오염시키지 않도록 박막 증착 전에 러핑펌프를 이용하여 20 mtorr로 유지되었다. p형 ZnO를 증착시키기 위하여 Zn의 원료원으로 그림2에 삽입된 분자식을 가지는 diethylzinc (DEZ)를 사용하였으며 일정한 증기압을 유지하기 위하여 항온조를 사용하였다. 항온조는 에틸렌글리콜이 담겨져 있으며 온도를 15°C로 유지하여 DEZ가 담겨져 있는 bubbler를 내부에 로딩함으로써 일정한 온도를 유지하게 된다. Ar 기체를 MFC를 이용하여 5 sccm을 일정하게

bubbler 내부로 흘러주어 희석된 DEZ가 석영관으로 입력되도록 배관을 연결하였다. 본 연구에서 도핑원으로 사용된 암모니아수 (NH₃OH)는 실온에서 증기압에 충분하기 때문에 가열이나 감온하지 않았다. 역시 Ar 가스를 이용하여 bubbler에서 희석하여 석영관 내부로 입력시켰다. 산화제의 경우 일반적으로 산소나 물을 사용하나 본 연구에서는 암모니아수를 물로 희석함으로써 도핑원과 산화제인 물이 동시에 석영관 내부로 입력되도록 하였다.

그림 2와 같이 원자층 증착을 위하여 DEZ는 2초 간, 1차 Ar purging을 8초 간, NH₃OH를 3초 간, 2차 Ar purging을 8초 간 1 cycle로 챔버 내부로 입력되었으며 모든 공정은 250 cycle을 진행하였다. 증착된 기판의 온도와 암모니아수의 농도에 따른 p형 ZnO의 특성을 평가하기 위하여 엘립소메트리를 이용하여 두께를 측정하였으며 도핑의 형태와 도핑 농도를 평가하기 위하여 Hall 측정 (에코피아 HEM-2000)을 이용하였다. 도핑된 p형 ZnO의 광학적 특성을 평가하기 위하여 광발광, photoluminescence(PL) 분광기 (514.5 nm Ar-ion laser)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 기판온도와 도핑 물질로 사용된 NH₃OH의 농도에 따른 박막의 증착 속도에 대한 결과이다. 기판온도가 증가함에 따라서 박막의 증착 속도는 150℃에서 1 cycle에 0.24 nm에서 온도가 증가함에 따라서 350℃에서 0.08 nm로 감소하는 경향을 보였다.

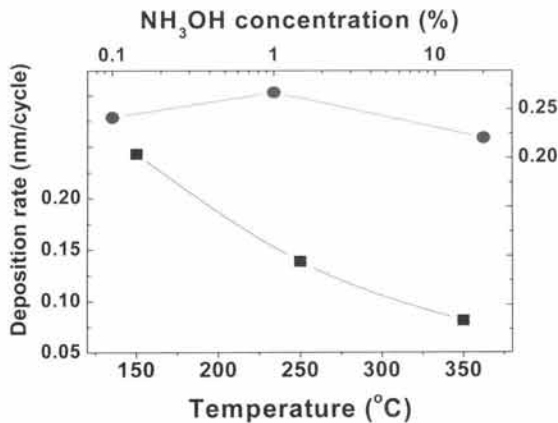


Fig. 3. Deposition rate of N doped ZnO as a function of substrate temperature and NH₃OH concentration.

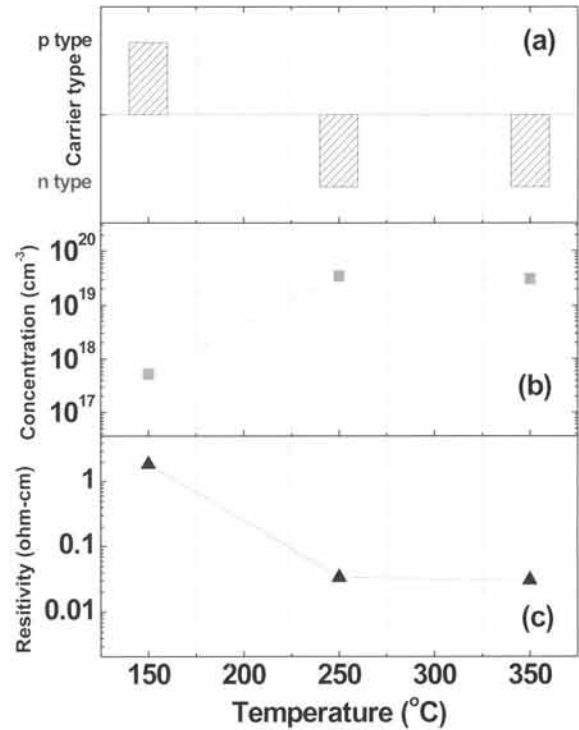


Fig. 4. Majority carrier type (a), carrier concentration (b), and resistivity (c) as a function of substrate temperature.

이것은 온도가 증가함에 따라서 표면에서 조밀한 박막이 형성되기 위한 에너지가 증가함에 따라 cycle 당 증착속도가 감소된 것으로 생각된다. 도핑 물질의 농도에 따라서는 다른 조건이 동일하므로 증착속도는 큰 유의차를 보이지 않았으므로 도핑 물질이 박막의 증착속도에는 영향을 미치지 않은 것으로 생각된다.

그림 4는 온도에 따른 N 도핑된 ZnO의 온도에 따른 다수 캐리어 종류, 다수 캐리어 농도, 비저항을 hall 측정으로부터 얻은 결과이다. 비교적 저온인 150℃에서 p형의 반도체 형태를 가지고 있었으며 도핑 농도와 비저항도 낮은 것으로 측정되었다. 그러나 온도가 증가함에 따라 박막의 밀도가 증가하고 결정성이 증가가 원인인 것으로 생각된다. 또한 200℃ 이상에서 다수 캐리어가 n형으로 변경되고 결국 다수 캐리어의 농도도 증가하고 하는 것으로 생각된다. 이것은 에너지 밴드구조에서 ZnO의 내부에서 N 이온이 깊은 억셉터 (deep acceptor) [12]로 작용하기 때문에 결정성이 증가함에 따라서 오히려 n형으로 변경되는데 과잉된 N이 증가함으로써 전자가 다수 캐리어인 n형을 주도한 것으로 이해된다.

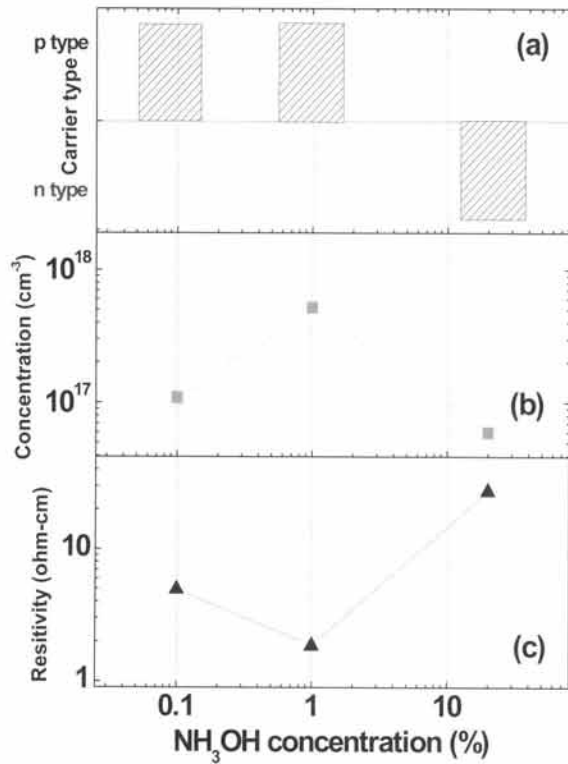


Fig. 5. Majority carrier type (a), carrier concentration (b), and resistivity (c) as a function of NH₃OH dopant concentration.

그림 5는 도핑원으로 사용하였던 NH₃OH의 농도에 따른 다수 캐리어 종류, 다수 캐리어 농도, 비저항을 hall 측정으로부터 얻은 결과이다. 증착온도는 그림 4에서 p형 ZnO조건을 가졌던 150°C에서 공정을 진행하였다. 낮은 NH₃OH 농도에서 p형의 반도체 타입을 얻을 수 있었으며 높은 20%에서는 반도체 다수 캐리어의 종류가 전자인 n형 반도체로 바뀌었다. 특히 NH₃OH의 농도가 0.1에서 1%로 증가함에 따라서 비저항은 4.95 ohm-cm에서 1.86 ohm-cm로 감소하였고 동시에 정공 캐리어 농도도 1.1×10¹⁷ cm⁻³에서 5.2×10¹⁷ cm⁻³로 다소 증가하였다. 이것은 동일 온도 조건에서 도핑원의 농도에 증가에 따라 N 이온 억셉터의 증가에 따른 결과로 생각된다. 그러나 20% 이상의 높은 도핑원 농도를 가지는 경우 과잉된 N 이온이 공급됨에 따라 깊은 상태 억셉터로 변경되어 낮은 농도에서 생성된 얇은 상태 억셉터가 감소함에 따라서 n형으로 변경된 것으로 생각된다.

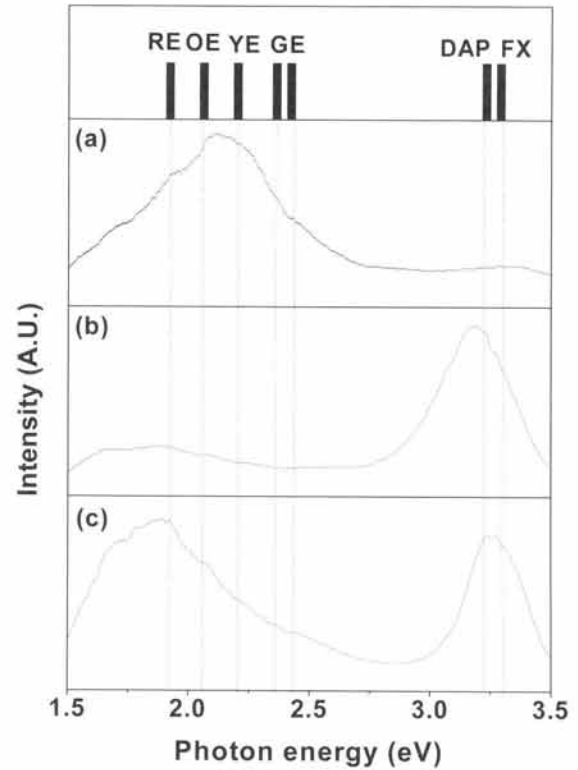


Fig. 6. PL spectroscopy as a function of substrate temperature (a) 150°C, (b) 250°C, and (c) 350°C.

그림 6은 성장 온도에 따라서 형성된 N 도핑된 ZnO 박막에 대하여 실온에서 측정된 PL 분광 결과를 표시하였다. p형의 반도체형태를 가지는 낮은 온도에서 성장된 ZnO (a) 시료와 n형의 반도체 형태를 가지는 다소 높은 온도에서 성장된 ZnO (b) 시료의 형태가 확연히 구분됨을 목시적으로 알 수 있었다. 일반적으로 ZnO는 직접 밴드갭 물질이므로 광조사 후 발광 (luminescence)가 발생한다. 그림 6에서 적색 방출 (RE) [13]이라 알려져 있는 발광은 1.92 eV에서 나타나며 산소 공공(oxygen vacancy, V_o)으로 알려져 있으며 본 연구에서는 온도가 150°C에서 미세한 shoulder 피크가 나타났으며 350°C에서 주도적임을 관찰할 수 있었다. 고온에서 높은 산소 공공이 N도핑된 n형 ZnO를 주도한 것으로 이해된다. 이것은 온도가 증가함에 따라서 박막의 결정성이 증가한 결과 [14]라고 생각된다. Vanheusden et. al. [15]이 보고한 오렌지 방출 (OE)로 알려진 발광은 2.06 eV에서 나타나며 singly ionized oxygen, O_i⁻으로 350°C에서 형성된 N 도핑된 ZnO의 시료에서 미세하게 발견되었다.

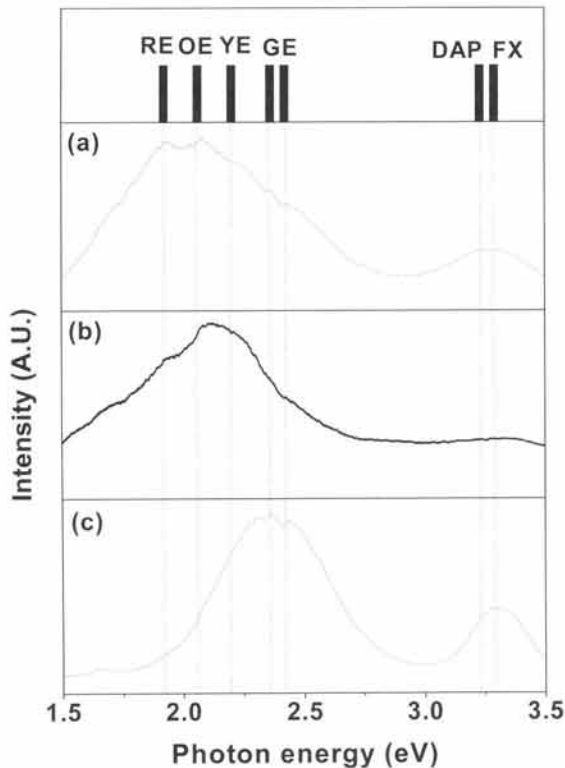


Fig. 7. PL spectroscopy as a function of NH_3OH concentration (a) 0.1%, (b) 1%, and (c) 20%.

황색방출(YE) [16]로 알려져 있는 발광은 2.20 eV에서 나타나며 Zhang et. al. [17]에 따르면 interstitial 산소(V_i)와 Zn 공공(V_{Zn})으로부터 기인한 유사 엑셉터 결합으로 보고되고 있다. 본 연구에서는 OE에서부터 YE가 150°C의 저온에서 성장된 시료에서 복합적으로 관찰되었다. 이것으로 보아 p형 ZnO:N의 근원은 YE로부터 유사 엑셉터 결합으로 기인되는 것으로 생각된다. 녹색방출(GE) [18]로 알려져 있는 발광은 2.36 eV와 2.42 eV에서 overlap되어 발생한다고 되어 있으며 singly ionized 산소 공공으로 알려져 있으나 본 논문에서는 관찰되지 않았던 것으로 보아 이온화된 산소공공은 없는 것으로 이해된다. 도너-엑셉터 쌍(DAP) [19]과 자유 엑시톤 재결합(FX) [20]으로 알려져 있는 광 발광은 3.23 eV와 3.29 eV으로 각각 알려져 있다. 그림 6에서 고온으로 성장된 ZnO:N에서 주로 DAP와 FX와 관련된 피크가 주로 관찰되었으며 이것은 N 도핑된 n형 ZnO의 원인으로 생각된다.

그림 7에서 NH_3OH 농도에 따라 실온에서 측정된

PL 분광 특성을 보여준다. 낮은 농도 (0.1%, 1%)의 도핑소스 농도를 가지고 형성된 N 도핑된 ZnO의 경우 낮은 광자 에너지를 가지는 대역에서 피크가 주로 관찰되었으며 20%의 도핑소스를 가지는 N 도핑된 ZnO의 경우 높은 광자 에너지 대역에서 방출강도가 증가되는 현상이 관찰되었다. 특히 GE에서 주도적인 것으로 보아 singly ionized 산소 공공으로 생각된다. 이것은 그림 6에서 n형으로 반도체형이 결정된 고온의 PL 분광을 보이는 (b)와 (c)의 경우 주요 피크가 높은 광 에너지에서 나타나는 것과 동일한 결과라고 이해된다. 스퍼터링법으로 p형의 N 도핑된 ZnO를 성장시킨 J. P. Zhang et. al. [21]의 보고에 따르면 p형을 결정짓는 NBE (near band edge emission)가 높은 광자 에너지인 3.22 eV에서 나타나고 있다. 즉 광소자에서 사용 가능한 묶인 엑셉터 엑시톤으로서 사용되는 3.24 eV와 유사한 에너지로 말할 수 있다. 본 연구에서는 오히려 높은 에너지 대역에서 n형을 나타내고 있으므로 이는 전자를 포획하여 정공을 생산하는 N 원자가 엑셉터의 상태가 아니고 오히려 박막 내에서 결합 상태의 엑셉터인 것으로 예상된다.

4. 결론

본 연구를 통하여 광학적, 전기적으로 응용이 가능한 p형 ZnO를 N 도핑을 원자층 증착기술을 이용하여 진행하였다. 증착온도와 공급되는 도판트의 농도에 따라서 성장된 N 도핑된 ZnO는 기판 온도가 증가함에 따라서 증착 속도가 감소하였으나 도판트 농도와 증착 속도 간에는 유의 차가 없음을 알 수 있었다. Hall 측정을 통한 전기적 특성 분석으로부터 증착 온도가 300°C 이하의 저온일 때 그리고 공급되는 도판트의 농도가 낮을 때 p형 반도체의 성질을 가지고 있었음을 알 수 있었다. 이러한 원인은 PL 분광 분석으로부터 RE에서 YE상의 N 이온이 결합상태에 있음을 알 수 있었고 이것이 원인이 되어 형성된 유사 엑셉터가 정공을 생성해 낸 것으로 생각된다. 이와 반대로 n형 반도체형을 갖는 경우 PL 분석에서 높은 광자 에너지를 가지는 영역에서 분광특성을 보이며 깊은 상태 엑셉터로 p형이 되기보다는 정공을 생성하기 보다는 밴드갭 내부의 내부 이온 결합이 된다. 결론적으로 증착 온도가 높고 도핑 물질 농도가 높은 경우 결합에 의한 n형 ZnO로 나타난 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 2013년 울산과학기술대학교 교내 학술연구비 지원에 의해 수행되었음.

REFERENCES

- [1] D. Hwang, M. Oh, J. Lim, and S. Park, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 40, R387 (2007).
- [2] K. G. Saw, K. Ibrahim, Y. T. Lim, and M. K. Chai, *Thin Solid Films*, 515, 2879 (2007).
- [3] S. Y. Huang, S. Xu, J. W. Chai, Q. J. Cheng, J. D. Long, and K. Ostrikov, *Mat. Lett.*, 63, 972 (2009).
- [4] Z. Zi-Wen, H. Li-Zhong, Z. He-Qiu, S. Jing-Chang, B. Ji-Ming, L. Hong-Wei, H. Bing-Zhi, Y. Dong-Qi, C. Xi, and F. Qiang, *Chin. Phys. Lett.*, 26, 057305 (2009).
- [5] Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong, and H. W. White, *J. Crystal Growth*, 216, 330 (2000).
- [6] W. Xiang-Hu, Y. Bin, W. Zhi-Peng, S. De-Zhen, Z. Zhen-Zhong, L. You-Ming, Z. Ji-Ying, and F. Xi-Wu, *Chin. Phys. Lett.*, 25, 2993 (2008).
- [7] J. G. Lu, Z. Z. Ye, F. Zhuge, Y. J. Zeng, B. H. Zhao, and L. P. Zhu, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 3134 (2004).
- [8] V. Vaithianathan, B. T. Lee, and S. S. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 062101 (2005).
- [9] Y. Zhu, S. Lin, Y. Zhang, Z. Ye, Y. Lu, J. Lu, and B. Zhao, *Appl. Surf. Sci.*, 255, 6201 (2009).
- [10] P. Cao, D. X. Zhao, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, Y. M. Lu, B. Yao, B. H. Li, Y. Bai, and X. W. Fan, *Appl. Surf. Sci.*, 254, 2900 (2008).
- [11] M. Godlewski, E. Guziewicz, J. Szade, A. Wójcik-Głodowska, Ł. Wachnicki, T. Krajewski, K. Kopalko, R. Jakiela, S. Yatsunenko, E. Przezdziecka, P. Kruszewski, N. Huby, G. Tallarida, and S. Ferrari, *Microelec. Eng.*, 85, 2434 (2008).
- [12] M. C. Tarun, M. Zafar Iqbal, and M. D. McCluskey, *AIP Advances*, 1, 022105 (2011)
- [13] M. Gomi, N. Oohira, K. Ozaki, and M. Koyano, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 - Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, 42, 481 (2003).
- [14] J. Lu, Z. Ye, L. Wang, J. Huang, and B. Zhao, *Mat. Sci. Semi. Proc.*, 5, 491 (2003).
- [15] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, and B. E. Gnade, *J. Appl. Phys.*, 79, 7983 (1996).
- [16] Y. J. Lin, C. L. Tsai, Y. M. Lu, and C. J. Liu, *J. Appl. Phys.*, 99, 4 (2006).
- [17] S. B. Zhang, S. H. Wei, and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 63, 7 (2001).
- [18] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, *Appl. Phys. Lett.*, 68, 403 (1996).
- [19] K. H. Lee, N. I. Cho, H. G. Nam, and E. J. Yun, *J. Korean Phys. Soc.*, 53, 3273 (2008).
- [20] U. Choppali and B. P. Gorman, *Opt. Mater.*, 31, 143 (2008).
- [21] J. P. Zhnag, L. D. Zhang, L. Q. Zhu, Y. Zhang, M. Liu, and X. J. Wang, *J. Appl. Phys.*, 102, 114903 (2007).