

理學碩士 學位論文

後續 熱處理에 의한 ZnO 薄膜의
電氣的 特性 研究

A study on the electrical properties of ZnO films
according to the post-thermal annealing

指導教授 金 泓 承

2007年 2月

韓國海洋大學校 大學院

應用科學科 半導體物理專攻

鄭 恩 守

本 論文을 鄭恩守의 理學碩士 學位論文으로 認准함.

委員長 李三寧 (印)

委員 安亨洙 (印)

委員 金泓承 (印)

2007年 2月

韓國海洋大學校 大學院

應用科學科 半導體物理專攻

목 차

Abstract	i
제 1 장 서 론	1
제 2 장 이 론	4
2.1 ZnO 박막의 특성	4
2.1.1 ZnO 박막의 구조적 특성	4
2.1.2 ZnO 박막의 광학적 특성	7
2.1.3 ZnO 박막의 전기적 특성	9
2.2 p형 도핑	10
제 3 장 실 험	13
3.1 ZnO 박막내의 산소분율에 따른 전기적 특성 변화	13
3.1.1 박막 증착	13
3.1.2 열처리 방법	13
3.1.3 물성 분석	13
3.2 NH ₃ 분위기에서 후속 열처리에 의한 ZnO 박막의 특성	15
3.2.1 박막 증착	15
3.2.2 열처리 방법	15
3.2.3 물성분석	15
3.3 박막의 물성 분석 장비	17
3.3.1 XRD	18
3.3.2 AFM	20
3.3.3 PL	23
3.3.4 AES	25

3.3.5 SIMS	25
3.3.6 Hall-effect measurement	26
3.3.7 TLM	29
제 4 장 결 과 및 토 론	32
4.1 ZnO 박막내의 산소분율에 따른 전기적 특성 변화	32
4.2 NH ₃ 분위기에서 후속 열처리에 의한 ZnO 박막의 특성	43
4.2.1 N 도핑 메카니즘	50
제 5장 결 론	52
참 고 문 헌	54

A study on the electrical properties of ZnO films according to the post-thermal annealing

Eun-Soo Jung

Major in Semiconductor Physics

Graduate School, Korea Maritime University

Supervised by Professor Hong-Seung Kim

Abstract

This work presents the electrical properties of ZnO films according to the post-thermal annealing in the different ambient. We applied the post-thermal annealing in N₂ and air ambient to control the oxygen content of ZnO films, which improved crystallinity and optical properties of ZnO films. The oxygen concentration was measured by Auger electron spectroscopy and the electrical characteristics were obtained by Hall measurement in the van der Pauw configuration and transmission line method. As result, it was shown that the electron concentration varies from 10¹⁶ /cm³ to 10²¹ /cm³, while the resistivity from 10⁻³ to tens Ω·cm with respect to Zn and O concentration ratio. Also, thermal annealing in NH₃ ambient was carried out to form p-type ZnO films. ZnO films showed better crystallinity and electron concentration of 10¹⁵-10¹⁷ /cm³ with thermal annealing in NH₃ ambient.

These films were converted to p-type ZnO by activation thermal annealing process at 800 °C under N₂ ambient. The electrical properties of the p-type ZnO showed a hole concentration of 1.06×10^{16} /cm³, a mobility of 15.8 cm²/V·s, and a resistivity of 40.18 Ω·cm. The N-doped ZnO films showed a strong photoluminescence peak at 3.306 eV at 13 K, which is closely related to neutral acceptor bound excitons of the p-type ZnO. In the SIMS spectra, the incorporation of nitrogen was confirmed.

제 1 장 서 론

현재 LED에 대한 관심과 투자, 수요는 날이 갈수록 증가되고 있다. 이러한 가장 큰 이유는 현재의 광원보다 에너지 절감 효과가 뛰어나고 수명이 우수하기 때문이다. 최근 질화물계 반도체를 기반으로 한 청색 및 백색 LED가 상용화 되고 그 효율이 증대됨에 따라 그 응용시장이 크게 확대 되면서 본격적인 LED 응용 시대가 도래하고 있다.

현재와 같이 에너지 절감이 절실한 시기에 LED의 가장 큰 강점은 에너지 소비량이 기존 백열전구의 단 10분의 1에 불과하다는 점이다. 청색, 백색 LED의 제작 초기에는 휘도나 효율 면에 있어서 백열전구나 형광등에 비해 많은 문제가 있었으나 현재의 기술은 이러한 문제점을 크게 보완시켜 상용화가 가능하게 하였다. 또한 본격적인 대량 생산 체제가 갖추어지면 백열전구나 형광등에 비해 훨씬 높은 원가 절감효과를 가져올 것이 확실하며, 이러한 효과는 현재의 많은 기업체나 연구소의 관심도, 수요 현황으로 볼 때 2007년경에는 확연히 나타날 것으로 판단된다.

그러나 이러한 청, 백색 LED 기술의 가장 큰 문제점은 이러한 기술이 모두 질화물계 반도체에 기반을 두고 있다는 것이다. 질화물 반도체는 1971년 Pankove (RCA, Princeton)가 blue GaN metal-insulator-semiconductor LED에 관한 보고 이후 1981년 Matsushita의 Akasaki를 비롯한 연구진에 의해 저효율의 GaN MIS LED (10 milli-Candela)가 보고되었다. 1986년 일본의 Akasaki 교수가 AlN 버퍼층을 이용하여 고품위 GaN 결정 성장을 성공하였고 1988년에는 Mg 도핑 및 LEEBI (low-energy electron beam irradiation) 후 처리를 이용하여 동 연구인에 의해 GaN LED 제작시 가장 큰 어려움 이었던 p-type GaN가 제작되었다. 이 연구결과를 바탕으로 1991년에는 p-n 접합식의 GaN LED를 발표하였다. 1994년에는 니치아 화학공업주식회사의 나카무라 슈지가 저온 성장된 GaN 버퍼를 사용하여 양질의 질화갈륨 박막을 성장하고, 고효율의 GaN p-n 접합 LED 및 LD를 발표하였다. 그 후 LED는 고품질의

InGaN/GaN 양자 우물 구조를 활성층으로 고휘도 청색 LED가 개발되면서 LED 연구가 급속도로 활성화 되었다. 1995년에는 고휘도 녹색 LED가 개발됨에 따라 빛의 삼원색인 적색, 청색, 녹색 LED가 이용 가능하게 되었다[1]. 현재의 백색 광원의 대부분은 이러한 GaN를 기본으로 하여 제작되고 있다. 이것이 바로 현재 LED 기술의 가장 큰 문제점이다. 이러한 GaN를 기반으로 한 LED는 물질의 제조방법과 공정이 모두 특정 국가의 기업에 원천 특허로 묶여 있어 결국에는 이러한 문제를 해결해야 하는 커다란 과제를 안고 있는 것이다. 현재 우후죽순처럼 마구 생기는 GaN를 기반으로 한 LED 회사들이 이 문제를 풀지 못한다면, 현재의 LED 기술의 발전 저해는 물론 우리나라의 LED 기반 산업 자체가 크게 흔들릴 수 있는 결과를 초래할 것은 분명하다.

현재의 이러한 문제를 해결하기 위한 방법은 차세대 물질로의 대체를 통한 원천특허의 확보이다. 이러한 GaN를 대체하기 위한 물질로는 SiC, ZnSe, ZnS, ZnO 등의 화합물 반도체가 대표적이다. 그 중에서 현재 가장 유력한 대체물질로 주목받고 있는 ZnO는 GaN와 동일한 Wurtzite(Hexagonal) 구조로서 오래 전부터 배리스터, 압전소자, SAW 필터, 투명전극, 형광체, 가스센서, 화장품 등 셀 수 없이 많은 분야에 쓰이고 있다[2-4]. 또한 ZnO 는 그 특성이 GaN와 매우 유사할 뿐 아니라 25 meV의 GaN 보다 높은 60 meV의 높은 엑시톤 결합 에너지를 가지기 때문에 광소자 제작시 훨씬 우수한 광학적 특성을 나타낼 것으로 기대되고 있다. 그 뿐 만아나라 동종의 기관이 존재하고 습식 식각이 가능하며 방사선의 노출에 강하다는 장점이 있다.

ZnO를 기반으로 한 광소자를 개발하기 위해서는 ZnO n형 및 p형의 제작이 용이해야한다. ZnO 박막을 제조하기 위한 방법에는 스퍼터링 (sputtering), 화학 기상증착 (Chemical Vapor Deposition, CVD), 분자빔 에피택시 (Molecular Beam Epitaxy, MBE), 원자층 증착법 (Atomic layer deposition, ALD), 펄스 레이저 증착 (pulsed laser deposition, PLD) 등 매우 다양한 방법들이 사용되고 있다[5-8]. 하지만 증착된 ZnO 박막은 산소공공, 침입형 아연, 아연 공공, 침입형 산소, 산소 반자리 결합 등의 많은 내재적 결함을 가진다. 이러한 결함들은 구조적

[9,10], 광학적 [11,12], 전기적 [13] 특성에 영향을 미친다. 특히, 산소공공은 박막내에 자유전자를 생성하여 ZnO 박막이 자연적으로 n형의 전도도를 보이게 한다. 또한 B, Al, Ga 또는 In 등 도너 불순물을 도핑 함으로써 n형 ZnO 특성을 더욱 향상시킬 수 있다[14-17]. 반면 ZnO는 p형 형성을 위한 도핑과정에서 억셉터 불순물의 낮은 용해도와 높은 자체 보상 (self-compensation) 효과에 의해 특성이 좋고, 재현성 있는 p형 ZnO의 구현이 어렵다[18]. ZnO는 N, P, As 등의 V족 원소를 도핑함으로써 p형의 전도특성을 기대할 수 있다. 전자띠 구조의 이론적인 계산에 의하면 ZnO내에 얇은 억셉터 준위를 형성하기 위해서는 N이 가장 적합한 도펀트 물질이다[19]. Minegishi 등은 NH₃를 질소 소스로 사용하여 CVD (chemical vapor deposition) 법으로 p형 ZnO를 성장시켰고[20], 또한 p형 ZnO는 N₂O 플라즈마를 도핑에 사용하여 PLD (pulsed laser deposition) 법에 의해 구현되었다[21]. Look 등은 N₂ 소스를 사용한 MBE (molecular beam epitaxy) 법에 의해 질소가 도핑된 p형 ZnO에 대해 발표하였다[22]. 그러나 산소가 질소로 치환되기 위해서는, N₂, NH₃, NO, N₂O, Zn₃N₂ 등의 질소 도펀트 물질 중 한 개의 질소만을 포함하고 있는 NO, NO₂, NH₃ 등의 물질들이 분해 에너지가 높은 N₂ (9.9 eV)를 포함한 물질보다 억셉터 준위를 형성하기가 용이하다[23].

본 논문에서는 후속 열처리에 의한 ZnO 박막의 전기적 특성을 평가하였다. 후속 열처리 시 분위기 가스를 조절하여 ZnO 박막내의 산소농도를 조절하였고 박막내의 산소 농도에 따른 ZnO 박막의 전기적 특성을 조사하였다. 또한 NH₃ 가스를 사용한 질소 도핑을 통하여 p형 ZnO 형성을 시도하였다. 먼저 NH₃ 분위기에서 열처리에 의한 ZnO 박막의 구조적, 광학적, 전기적 특성을 조사하였다. 다음으로 NH₃ 분위기에서 열처리하기 전에 전 열처리 (pre-annealing)가 함께 이루어졌을 때의 효과를 평가하였고 마지막으로 NH₃ 분위기에서 열처리와 함께 활성화 열처리가 이루어졌을 때의 효과를 조사하였다.

제 2 장 이 론

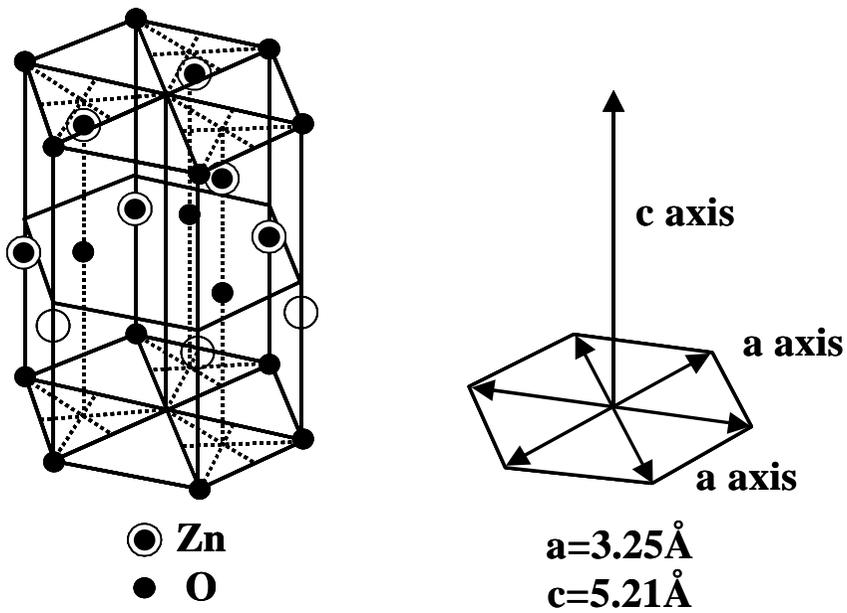
2.1 ZnO 의 특성

2.1.1 ZnO의 구조적 특성

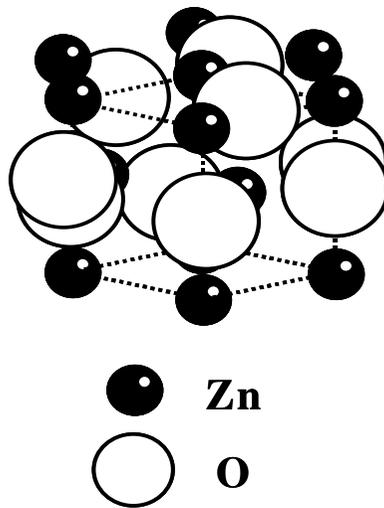
ZnO는 가시광선 영역에서 투과율이 80% 이상으로 solar cell의 투명전극으로 사용된다. 그리고 Zn가 과잉일 경우 갈색을 띤다. 결정구조는 O 이온이 hexagonal site에 위치하고, Zn 이온은 tetrahedral interstitial site 위치에 6배 반수를 차지하며 Zn 층과 O 층이 교대로 구성되어 있는 우르짜이트(Wurtzite)의 결정 구조로 격자 상수는 $a = 3.25 \text{ \AA}$, $c = 5.21 \text{ \AA}$ 이다. ZnO의 결정 구조는 그림 2.1에 나타내었다[1]. 이러한 구조는 Zn과 O의 직경이 다르기 때문에 비교적 큰 사면체 간격이 존재하며 Zn 원자가 이들 자리에 침투하여 침투형 Zn이 된다. 보통 각 이온들은 항상 사면체 등방성이 아니고, c축 방향의 간격이 다른 이온 간의 거리보다 짧으며 이로 인해 effective ionic charge의 비가 1:1:2이다. (10-10)면에 평행인 c축이 극성 축이고, c축에 수직인 (0001)면과 (000-1)면이 극성 면이다. ZnO는 부분적으로 이온 결합의 특성을 가지는데 Zn 원자가 O원자에 전자를 주는 경향이 있어서 Zn 원자로만 구성된(0001)면은 상대적으로 양전하를 띠게 되고 O 원자로만 구성된 (000-1)면은 음전하를 띠게 된다[2]. 이러한 결합 특성으로 인해 Zn 층은 O층에 비하여 상대적으로 큰 표면에너지, 빠른 성장속도, 큰 부식 및 마모 저항성을 가진다. ZnO의 밀도는 5.72 g/cm^3 으로 분자밀도가 $4.21 \times 10^{22} \text{ molecules/cm}^3$ 에 해당한다. ZnO의 일반적인 성질은 표 2.1에 나타내었다[3].

표 2.1 ZnO 박막의 다양한 특성

Property	Value
Lattice constants at 300 K	
a	3.242 Å
c	5.206 Å
a/c	1.602 (ideal hexagonal structure shows 1.633)
u	0.345
Stable phase at 300 K	Wurtzite
Melting point	1975 °C
Thermal conductivity	0.6, 1 - 1.2
Linear expansion coefficient (/°C)	a : 6.5×10^{-6} c : 3.0×10^{-6}
Static dielectric constant	8.656
Energy gap	3.4 eV, direct
Intrinsic carrier concentration	$< 10^6 / \text{cm}^3$ (max n-type doping $> 10^{20} / \text{cm}^3$ electrons, max p-type doping $< 10^{17} / \text{cm}^3$ holes)
Exciton binding energy	60 meV
Electron effective mass	0.24
Electron mobility at 300 K for low n-type conductivity	200 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
Hole effective mass	0.59
Hole mobility at 300 K for low p-type conductivity	5 - 50 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$
Work function	4.5 eV



(a)

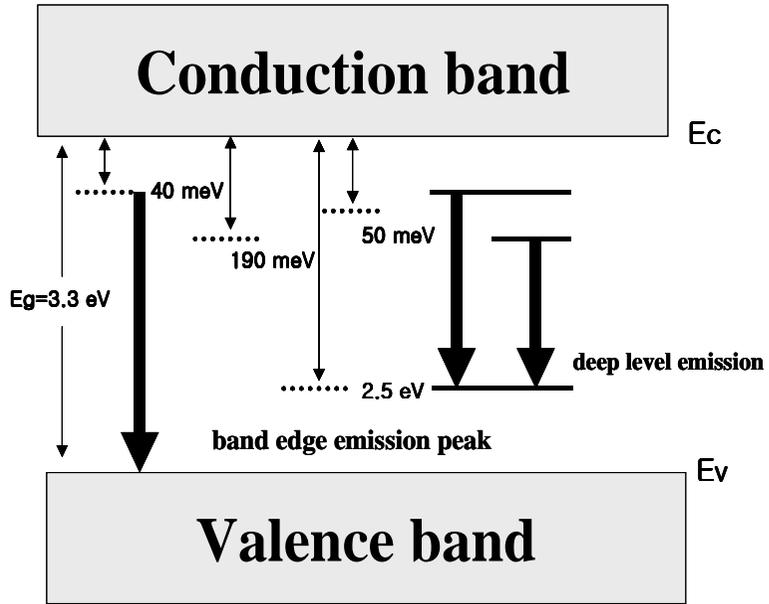


(b)

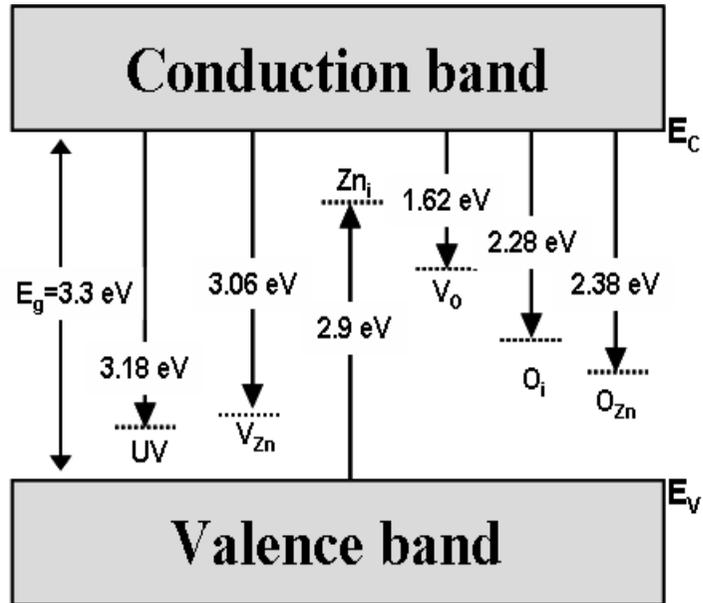
그림 2.1 ZnO 결정 구조 : (a) wurtzite 결정구조, (b) ZnO 모델

2.1.2 ZnO 박막의 광학적 특성

ZnO의 광학적 성질은 일반적으로 He-Cd 레이저 ($\lambda = 325 \text{ nm}$)나 전자 빔을 이용한 photoluminescence (PL)/cathodoluminescence (CL) 연구를 통하여 주로 이루어지고 있으며 near band edge emission (NBE)와 그림 2.2에서 보듯이 산소 공공, 아연 공공, 그리고 침입형 아연 등의 많은 종류의 결함에 기인한 주황색, 녹색 발광이 관측된다. 흔히 관찰되는 녹색(510 nm, 2.4 eV), 적색 (650 nm, 1.9 eV), 때로는 황색 (590 nm, 2.1 eV) 등에 대한 발광의 원인에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 결함에 의한 발광의 원인으로는 기본적으로 비화학량론과 관련한 공공 및 침입형 결함 등의 내재적 결함 (intrinsic defect)에 기인하는 것과 시료 제작 시 공정상에서 주입되는 불순물에 의한 외부 결함 (extrinsic defect)으로 나눌 수가 있다. 내재적 결함으로는 주로 산소 공공 (V_O)과 침입형 아연 (Zn_i)에 의한 도너준위와 아연 공공 (V_{Zn}) 또는 산소 반자리 결함 (O_{Zn}) 등에 의해 억셉터 준위가 형성되는 것 등으로 알려져 있으나 얇은 도너 준위의 원인에 대하여는 아직도 많은 논란이 있다. Kroger 등은[4] V_O , V_{Zn} 이 각각 얇은 도너 및 억셉터 준위와 관련이 있는 것으로 주장하였으나 V_O 는 실험적으로 측정된 적이 없다. 한편 전자상자성 공명법 (electron paramagnetic resonance)에 의해서 측정된 바에 의하면 V_O 는 깊은 도너 준위로 알려진 바도 있다[5]. Vanheusden 등에 [6] 의하면 V_O 의 밀도보다 자유 전하의 밀도가 높아서 Zn_i 과 같은 다른 도너의 원인을 주장하기도 했다. 이외에도 반사율 측정, 광여기 발광 스펙트럼, 이론적 밴드 계산 등을 통하여 도너, 억셉터의 에너지 준위를 구한 여러 가지 보고가 있고 약간의 에너지 차이를 보인다. ZnO의 녹색 및 오렌지색 발광은 각각 산소 공공 및 침입형 아연 도너 준위에서 억셉터 준위로의 도너-억셉터 전이로 알려지고 있다.



(a)



(b)

그림 2.2 (a) 에너지 밴드와 광학적 변화의 개략도, (b) ZnO 박막의 결함 준위

2.1.3 ZnO 박막의 전기적 특성

ZnO는 II-VI족 화합물로 밴드갭이 3.36 eV인 n형 반도체로 알려져 있으며 Zn_xO_{1-x} 의 산소 결핍형 산화물로 보고되고 있다[7]. n형의 산소 결핍형 산화물이 되려면 산소 공공이 존재하거나 침입형 Zn이 존재하거나 둘 다 존재하는 경우이다. ZnO의 결정은 산소 결핍형 산화물이기 때문에 다음과 같은 결합 반응이 있으며 다음과 같이 표시된다. 정상 격자에서 산소원자 자리에 산소원자가 (O_0) 외부의 가스 상으로 이동하면서 산소 공공을 만드는 경우이다. 이때의 반응식은 다음과 같다.



위의 식과 같이 산소 공공이 이온화 되면서 전자를 방출하며 donor로서 작용한다. 정상 격자에 있는 Zn는 침입형 Zn가 되고 침입형 Zn는 쉽게 다음 식에 의하여 이온화 된다.



이 경우에도 산소 공공과 마찬가지로 donor로 작용하며 전자를 제공하여 n형 반도체의 특성을 나타낸다. 산소 공공과 마찬가지로 conduction band edge에 매우 가까운 level에 shallow donor level 이 형성이 되어 상온에서 쉽게 활성화된다. 침입형 Zn의 경우 다음 식에 의한 두 번째 이온화 과정을 거치게 되면 이 과정 역시 전자를 제공하게 된다.



2.2 p형 도핑

p-type ZnO를 만들기 위해 다양한 도펀트를 이용하여 연구가 진행되고 있으며 주로 V족 원소인 N, P, As가 주로 도펀트로 사용되고 I족 원소인 Li, Ag, Cu등, 그리고 요즘은 co-doping 방법을 이용하여 p-type ZnO를 얻기 위한 노력이 진행되고 있다.

그러나 이론적인 계산에 의하면 N이 가장 좋은 억셉터 도펀트가 되는 것으로 보고 있으며, 그것은 N의 원자 반경이 O의 원자 반경과 거의 같기 때문이다[8]. N이 도핑된 p-type ZnO는 CVD[9], MOCVD[10-12], MBE[13], PLD[14-17], DC[18,19] · RF[20] sputtering 등의 방법으로 성장 된다. N 도펀트로는 N_2 , NH_3 , N_2O , Zn_3N_2 , 그리고 MMHy (monomethyl hydrazine)이 사용되어 왔다. O를 N으로 치환하기 위하여 N원자 형태가 가장 유리하다[21]. 따라서 한 개의 질소만을 포함하고 있는 NH_3 , NO, NO_2 등이 매우 유리하다. 몇몇의 보고에 따르면 NH_3 도핑만으로도 p-type의 ZnO를 얻었다고 보고되고 있다. 기존에 보고되고 있는 p-type 도핑 방식으로 1997년 Minegishi 등[22]에 의한 NH_3 를 이용한 CVD법으로 제작된 p-type ZnO가 최초로 보고되었고 ZnO powder source에 Zn를 추가로 첨가하고 H_2 carrier gas에 의해 NH_3 를 동시에 첨가하여 ZnO를 성장시켰다. 2002년에는 Look 등[13]이 atomic N_2 gas를 이용한 MBE법을 시도하였다. 2003년에 많은 연구가 보고되었는데 J. Lu 등[19]에 의한 NH_3 를 이용한 DC reactive magnetron sputtering 법에 의해 p-type ZnO가 제작되었다. 이들은 CVD법이나 PLD법은 도펀트의 낮은 용해도와 도핑과정에서 높은 자체 보상에 의해 p-type ZnO의 구현이 어려운 반면 Magnetron sputtering의 경우 c-축 방향의 양질의 ZnO박막을 얻을 수 있고 낮은 온도에서 증착이 가능하고, 높은 증착 비율과 대면 증착이 가능하고 성장 분위기를 달리할 수 있는 유용한 방법이라고 하였다. 그러나 Sato 등[23]과 Futsuhara 등[24]의 경우 각각 N_2-O_2 , N_2-Ar 분위기에서 RF reactive sputtering법으로 p-type ZnO박막 구현을 시도하였으나 실패하였다. Huang

등[18]도 역시 NH_3 를 이용한 DC reactive magnetron sputtering법에 의해 비저항이 $1 \Omega \cdot \text{cm}$ 인 p-type ZnO를 얻었다. J.Wang 등[12]은 NH_3 를 이용한 MOCVD법에 의해 p-type ZnO를 제작하였다.

한편 P는 원자 반경이 2.18 \AA 으로 N에 비하여 상당히 큰 것으로 도핑이 잘 되지 않을 것으로 여겨졌으나, P를 이용한 도핑은 몇 가지 알려지고 있다. 2000년 Aoki등[25]에 의해 Excimer laser를 이용하여 ZnO 위의 Zn_3P_2 를 열확산 시킴으로써 동종접합을 제작하였다. 또한 2003년에 K. H. Bang등[26]에 의해 InP 단결정 위에 ZnO를 증착하고 열처리하여 P를 확산시킴으로써 p-type ZnO의 형성을 보고한바있다. 그리고 같은 해 국내의 연구진들에 의해 p-type 도핑이 보고되고 있는데[27], P_2O_5 가 첨가된 스퍼터 타깃을 이용하여 $350\sim 750 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 성장한 P 도핑된 ZnO는 대부분이 n-형 성질을 유지하나($n_e = 10^{16} \sim 10^{17} / \text{cm}^3$), $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서 N_2 분위기에서 급속열처리를 통하여 p-type ZnO로 변화하는 것을 관측하였다.

또한 P의 경우와 같이 As의 원자 반경은 2.23 \AA 으로 역시 산소보다 커서 도핑이 잘 이루어지지 않을 것으로 예상되었지만 2000년 Ryu등[28]에 의해 보고되었다. GaAs 단결정위에 PLD로 ZnO를 증착하고 온도를 조절하여, As를 열확산에 의해 p-type ZnO를 제작하였다. 하지만 Zn 확산에 의한 GaAs 내의 도핑에 의한 p-형으로 명확하지 않았으나, 2003년 Ryu등[29]에 의한 pulsed laser deposition과 molecular beam epitaxy를 사용한 hybrid beam deposition(HBD)법에 의해 Al_2O_3 기판위에 As 도핑된 ZnO를 발표하였다. As의 양이 증가함에 따라 역시, n-type에서 p-type으로의 전이를 관측하였으며, As의 농도가 $3 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 에서 전기 이동도가 $35 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 전하 농도가 $4 \times 10^{17} / \text{cm}^3$, 비저항이 $2 \Omega \cdot \text{cm}$ 인 As 도핑된 ZnO를 성장하였다. 표 2.2는 2004년까지의 p형 ZnO 제작 현황을 보여준다.

표 2.2 p-type ZnO 제작 현황

1st author	Technique	Dopant	Source	Substrate	Resistivity [$\Omega\cdot\text{cm}$]	Year publ.	Reference
Minegishi	CVD	N	NH ₃	Al ₂ O ₃	34	1997	Jpn. J. Appl. Phys. 36, L1453-L1455(1997)
Joseph	PLD	N	N ₂ O	Glass	4	1999	Jpn. J. Appl. Phys. 38, L1205 (1999)
Joseph	PLD	N,Ga	N ₂ O, Ga	Glass	0.5	2001	Physica B 302-303,140(2001)
Guo	PLD	N	N ₂ O	Glass	2	2001	J. Cryst. Growth 223, 135 (2001)
Look	MBE	N	N ₂	ZnO	40	2002	Appl. Phys. Lett. 81, 1830 (2002)
X. Li	MOCVD	N	NO	Glass	20	2003	J. Vac. Sci. Technol. A21,1342 (2003)
B. S. Li	CVD	N	Zn ₃ N ₂	Fused silica	150	2003	J. Mater. Res. 18, 8 (2003)
Huang	DC Mag. Sputt.	N	NH ₃	Si	1	2003	J. Mater. Sci. Lett. 22, 249 (2003)
Lu	DC Mag. Sputt.	N	NH ₃	Al ₂ O ₃	31	2003	Mater. Lett. 57, 3311 (2003)
Wang	MOCVD	N	NH ₃	Al ₂ O ₃	100	2003	J. Cryst. Growth 255, 293 (2003)
Butkhuzi	Quasi-epi	none	none	ZnO	900	2001	Semicond. Sci. Technol. 16, 575 (2001)
Xiong	DC Mag. Sputt.	none	none	Si	3	2002	Appl. Phys. Lett. 80, 1195(200)
Kim	RF sputt.	P	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	0.6	2003	Appl. Phys. Lett. 83, 63 (2003)
Ryu	Hybrid beam	As	As	ZnO, SiC	2	2003	Appl. Phys. Lett. 83, 87 (2003)

제 3 장 실 험

3.1 ZnO 박막내의 산소농도에 따른 전기적 특성 변화

3.1.1 박막 증착

본 실험에서는 SiO₂/Si 기판 위에 RF-스퍼터 장치를 이용하여 ZnO 박막을 증착하였다. ZnO 박막을 증착하기 전에 기판은 아세톤과 메탄올 용액에 초음파 세척을 하였다. 유기세척 후 곧바로 스퍼터 장치에 시료를 장착하였고 타겟으로는 ZnO(4N)를 사용하였으며 증착 전 챔버 내에 약 10⁻⁵ ~ 10⁻⁶ Torr까지 진공을 유지하였다. ZnO 박막 증착을 위해 MFC (mass flow controllers)를 통해 Ar을 50 sccm 주입하여 전체 진공도를 5 mTorr로 조절하였고 RF 파워는 200 W로 하였다. 플라즈마를 발생 시킨 뒤, 기판에 ZnO를 증착하기 전에 ZnO 타겟 표면의 오염을 제거하기 위해 1 시간 정도 예비 스퍼터링 하였다. 그 뒤 셔터를 열고 40 분 정도 증착하여 260 nm 두께의 ZnO 박막을 증착하였다.

3.1.2 열처리 방법

증착이 끝난 뒤, ZnO 박막을 열산화로 (thermal oxidation furnace)에 장착하여 N₂와 air 분위기에서 600 ~ 800 °C에서 각각 30 분, 1 시간, 2 시간 동안 후속 열처리 하였다. 세부적인 열처리 조건은 표 3.1에서 보여준다.

3.1.3 물성 분석

구조적인 특성은 XRD (X-ray diffraction, Rigaku D/max 2100 H, CuKα) 과 AFM (atomic force microscopy, SPA-400)에 의해 조사되었다. 광학적 특성은 He-Cd 레이저 ($\lambda = 325$ nm)를 여기원으로 사용하여 상온에서 PL (photoluminescence) 측정에 의해 조사되었다. AES (auger electron

spectroscopy)를 이용하여 ZnO 박막내의 산소농도를 측정하였다. Hall 측정은 상온에서 0.51 T 의 자기장을 인가하여 van der Pauw 방식으로 측정하였다. 또한 TLM (transmission line method) 패턴에 의해 전기적 특성을 평가하였다. 200 ~ 800 μm 의 간격으로 40000 μm^2 면적의 Al 전극을 열증착기로 증착하여 TLM 패턴을 형성하였다. 반도체 계수 분석기 (Agilent 4156C)를 통해 TLM 패턴을 측정하여 접촉 비저항을 계산하였다.

표 3.1 ZnO 박막의 열처리 조건

Sample ID	Temperature [°C]	Time [min]	Ambient
A	600	120	N ₂
B			air
C		120	N ₂
D			air
E	700	30	N ₂
F			air
G		800	60
H	air		
I	120		N ₂
J			air

3.2 NH₃ 분위기에서 후속 열처리에 의한 ZnO 박막의 특성

3.2.1 박막 증착

본 실험에서는 SiO₂/Si 기판 위에 RF-스퍼터 장치를 이용하여 ZnO 박막을 증착하였다. ZnO 박막을 증착하기 전에 기판은 아세톤과 메탄올 용액에 초음파 세척을 하였다. 유기세척 후 곧바로 스퍼터 장치에 시료를 장착하였고 타겟으로는 ZnO(4N)를 사용하였으며 증착 전 챔버 내에 약 10⁻⁵ ~ 10⁻⁶ Torr까지 진공을 유지하였다. ZnO 박막 증착을 위해 MFC (mass flow controllers)를 통해 Ar을 50 sccm 주입하여 전체 진공도를 5 mTorr로 조절하였고 RF 파워는 200 W로 하였다. 플라즈마를 발생 시킨 뒤, 기판에 ZnO를 증착하기 전에 ZnO 타겟 표면의 오염을 제거하기 위해 1 시간 정도 예비 스퍼터링 하였다. 그 뒤 셔터를 열고 40 분 정도 증착하여 260 nm 두께의 ZnO 박막을 증착하였다.

3.2.2 열처리 방법

증착이 끝난 뒤, ZnO 박막을 수평형 열산화로 (horizontal furnace)에 장착하여 NH₃분위기에서 600 ~ 700 °C에서 각각 30 분, 1 시간 동안 열처리 하였다. 전 열처리 (pre-annealing)는 NH₃ 분위기에서 열처리하기 전 N₂ 분위기에서 700 °C 온도로 1 시간 동안 열처리 되었다. 활성화 열처리 (activation annealing)는 NH₃ 분위기에서 열처리 후 N₂ 분위기에서 800 °C 온도로 30 분 동안 열처리 되었다. 세부적인 열처리 조건은 표 3.2에서 보여준다.

3.2.3 물성 분석

구조적인 특성은 XRD (X-ray diffraction, Rigaku D/max 2100 H, CuKα) $\theta - 2\theta$ 방식으로 조사되었다. Hall 측정은 상온에서 0.51 T 의 자기장을 인가하여 van der Pauw 방식으로 측정하였다. PL (photoluminescence) 측정은

He-Cd 레이저 ($\lambda = 325 \text{ nm}$)를 여기원으로 사용하여 77 K, 13 K에서 측정하였다. 박막의 구성성분은 SIMS (secondary ion mass spectrometry)로 분석하였다.

표 3-2 ZnO 박막의 열처리 조건

Sample ID	Annealing conditions	
	Temperature (°C)	Time (min)
A	<i>as-dep.</i> ZnO	
B	600	30
C		60
D	700	30
E		30 (+ pre-annealing: N ₂ (700 °C, 1 hr))
F		60 (+ activation annealing: N ₂ (800 °C, 30 min))

3.3 박막의 물성 분석 장비

화합물 반도체에서는 Si, GaAs 등의 결정과 비교해서 아직 매우 많은 결정 결함이 존재한다. 이런 결정구조를 평가하고 결정 성장 과정과의 관계, 가공 공정, 소자 수명 등과의 관계를 명확히 하는 것은 화합물 반도체의 진전에 매우 중요한 것이 된다. 또한 전기적 특성, 광학적 특성을 평가하고 결정구조와의 관계를 명확히 하는 것은 전자수송현상, 발광 기구 등을 물리적으로 명확히 하는 것에 더하여 전자소자, 광소자의 특성을 개선해 가는 것으로 매우 중요한 일이다. 결정의 구조 평가 방법으로는 SEM (scanning electron microscopy), TEM (tunneling electron microscopy), STM (scanning tunneling microscopy), XRD (X-ray diffraction), AFM (atomic force microscopy) 등이 주로 사용되고 있다. MBE (molecular beam epitaxy)를 이용한 성장 과정의 관측에서는 RHEED (reflection high energy electron diffraction) 등이 사용되고 응력, phonon 등의 평가에는 라만 분광법이 사용되고 있다.

Columnar, 모자이크상의 결정 구조 등은 주로 SEM을 이용해서 평가되고 미세한 표면구조분석은 AFM을 주로 이용하며 원자레벨의 결정구조 평가는 TEM이 사용되고 있다. c축의 기울기 회전에 상응하는 기울기, 트위스트 등을 포함하는 결정성의 평가는 XRD에 의해 평가되고 있다. 입방정과 육방정의 마이크로 구조의 평가, 나사 전위, 혼합 전위 등의 각종 결함에 대해서도 TEM을 사용해 구별할 수 있다. 미소영역의 결정완전성과 응력, 발광 특성 등의 평가에는 라만 분광법과 CL (cathodoluminescence), PL (photoluminescence)법 등의 방법이 주로 이용되고 있으며 광학적 평가에서는 PL법, 광반사, 광흡수, 각종 변수분광법 등의 평가 방법이 많이 이용되고 있다. 그리고 전기적 특성 평가법으로는 도핑하지 않은 또는 불순물을 도핑한 성장층의 Hall effect 측정, 헤테로 계면의 이차원 전자 가스의 수송 특성, 전류-전압특성, DLTS (deep level transient spectroscopy)법에 의한 deep level의 평가, 그리고 TLM(transmission line method) 패턴에 의한 접촉 비저항 평가 등이 행해지

고 있다.

3.3.1 XRD (X-ray diffraction)

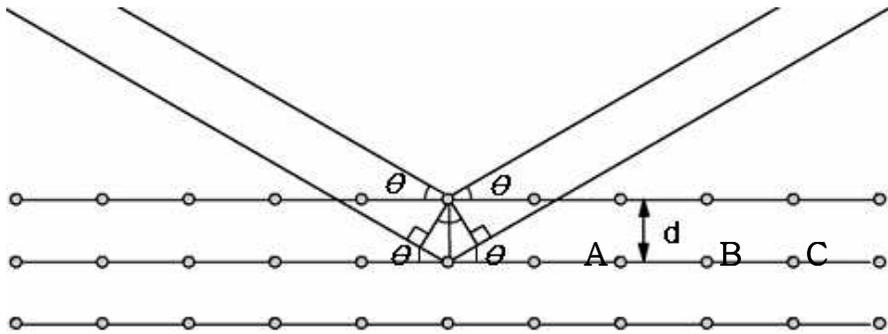
XRD (X-ray diffraction)는 물질의 결정구조를 분석하기 위한 장치이다. 그림 3.1처럼 브래그 법칙을 만족하는 X선은 회절하게 된다. 이 때 산란된 X선이 결정의 규칙적인 배열에 따라 보강 간섭이 일어나 강한 회절피크를 얻게 된다. 이 회절피크를 분석함으로써 결정구조, 결정결합, 결정면간의 각도, 화학 분석, 결정의 물리적 성질 등 결정이나 비결정의 구조를 알 수 있다.

가장 일반적인 방법으로 그림 3.2와 같이 X선과 시편이 이루는 각도를 θ 라고 할때 X선과 검출기가 이루는 각도가 항상 2θ 를 이루는 측정법을 θ - 2θ 주사법이라 한다. 이 경우에는 브래그 법칙에 의해 시편 표면에 평행한 회절면만 회절에 기여한다. X선은 수 μm 이상의 깊이까지 침투하여 회절하므로 시료의 두께가 매우 얇은 박막 시료의 경우 회절 감도가 상대적으로 감소하기 때문에 회절 피크가 잘 나타나지 않는다. 따라서 얇은 박막에 관한 결정성을 얻기 위해서는 시료 표면에 대한 X-선의 입사각 θ 를 최대한 낮추어 고정시키고 검출기의 측정경로 2θ 만을 스캐닝 동작하여 분석하는 2θ 주사법을 사용한다.

XRD 분석법은 시료의 손상이 없어 분석이 가능한 비파괴 분석 방법이다. 분석 시료는 금속, 합금, 무기 화합물, 암석 광물, 유기 화합물, 폴리머, 생체 재료 등 제한이 없으며, 분말, 판상, 액체, 리본, 박막 등 시료의 형태에 상관없이 측정이 가능하다. 분석 물질의 결정구조와 화합형태가 다르면 X선 회절 패턴의 형태가 변화한다. 따라서 표준 물질의 데이터 파일과 대조해서 (JCPDS card) 물질을 구별할 수도 있다. XRD는 결정의 면 간격 d 를 정밀하게 측정할 수 있으며, 구조를 미리 알고 있으면 격자 상수를 정밀하게 구할 수 있다. 또한 결정성의 좋고 나쁨도 쉽게 알아낼 수 있으며 결정의 배향성 및 결정 내부의 변형 등도 측정 할 수 있다.

X-ray source

Diffracted beam



$$\overline{AB} = \overline{BC} = d \sin \theta$$

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

그림 3.1 브래그 법칙

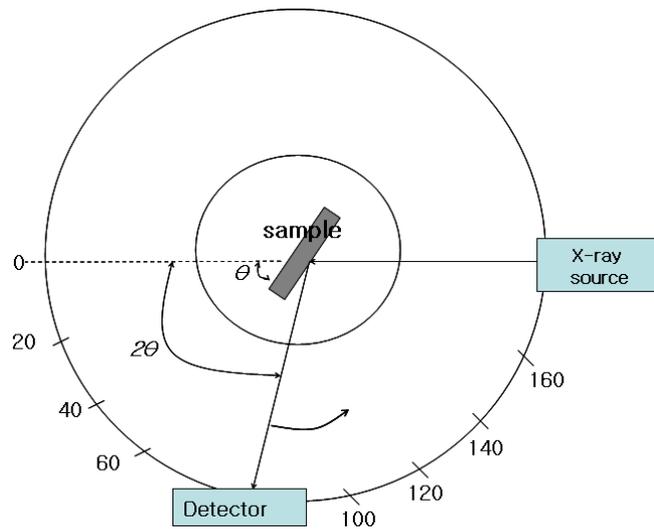


그림 3.2 θ - 2θ 주사법

3.3.2 AFM (atomic force microscopy)

AFM(Atomic Force Microscope)이란 force sensing tip과 sample의 표면 사이에 작용하는 원자 간의 힘에 의한 캔틸레버(cantilever)[1]의 굽힘을 이용하여 원자 수준에서 물질의 표면 특성을 힘의 3차원 topography를 영상화하는 기구로 그림 3.3과 같다[2,3]. AFM은 시료의 전기적인 특성과 무관하므로 도체, 반도체 및 부도체등 모든 시료의 분석에 범용 적으로 적용되고 있다. AFM에서는 마이크로 머시닝으로 제조된 캔틸레버라고 불리는 작은 막대를 쓴다. 캔틸레버 끝 부분에는 뾰족한 바늘이 달려 있으며, 이 바늘의 끝은 원자 몇 개 정도의 크기로 매우 첨예하다. 이 탐침을 시료 표면에 접근시키면 탐침 끝의 원자와 시료 표면의 원자 사이에 서로의 간격에 따라 인력이나 척력이 작용한다.

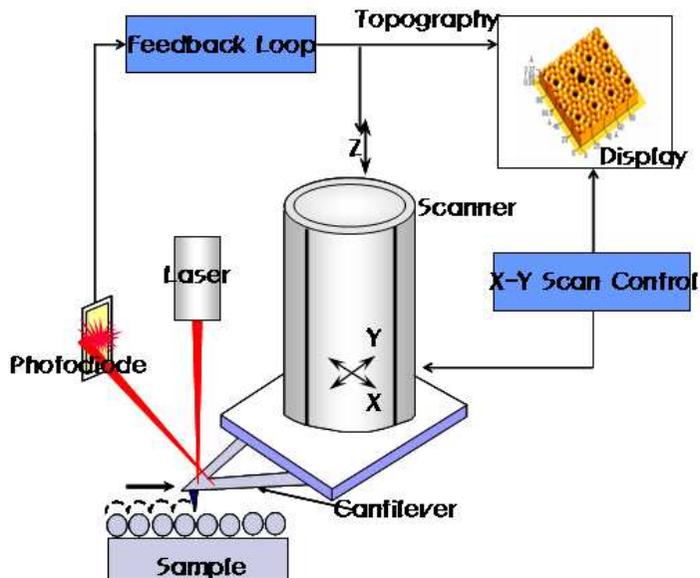


그림 3.3 AFM 구조

이러한 AFM에는 대표적으로 두 가지 모드가 있는데 접촉모드(contact mode)와 비접촉모드(non-contact mode)로 나뉘어 진다. 접촉모드의 AFM에서는 척력이 작용하는데 그 힘의 크기는 1~10 nN 정도로 아주 미세하지만 캔틸레버 역시 아주 민감하므로 그 힘에 의해 휘어지게 된다. 이 캔틸레버가 아래위로 휘는 것을 측정하기 위하여 레이저 광선을 캔틸레버 윗면에서 반사된 광선의 각도를 광검출 다이오드(photodiode)를 사용하여 측정한다. 이렇게 하면 바늘 끝이 0.01 nm 정도로 미세하게 움직이는 것까지 측정해낼 수 있다. 바늘 끝의 움직임을 구동기에 전달(feedback)하여 AFM의 캔틸레버가 일정하게 휘도록 유지시키면 탐침 끝과 시료 사이의 간격도 일정해지므로 STM의 경우에서와 같이 시료의 형상을 측정해낼 수 있다. 비접촉모드의 AFM에서는 원자사이의 인력을 사용하는데 그 힘의 크기는 0.1~0.01 nN 정도로 시료에 인가하는 힘이 접촉모드에 비해 훨씬 작아 손상되기 쉬운 부드러운 시료를 측정하는데 적합하다. 원자간 인력의 크기가 너무 작아 캔틸레버가 휘는 각도를 직접 잴 수가 없기 때문에 비접촉모드에서는 캔틸레버를 고유진동수 부근에서 기계적으로 진동시킨다. 시료표면에 다가가면 원자 간의 인력에 의해 고유진동수가 변하게 되어 진폭과 위상에 변화가 생기고 그 변화를 락-인 앰프(lock-in amp)로 측정한다. 원자 간에 상호 작용하는 힘은 시료의 전기적 성질에 관계없이 항상 존재하므로 도체나 부도체 모두를 높은 분해능으로 관찰할 수 있다. 캔틸레버라고 불리는 작은 막대 끝부분에 달려있는 탐침과 시료표면의 원자 사이의 힘에 의해 캔틸레버가 아래위로 휘게 되는데, 이때 레이저 광선이 캔틸레버 윗면에서 반사되는 각도를 포토다이오드로 측정함으로써 표면의 굴곡을 알아낸다.

접촉모드의 AFM에서는 탐침이 시료의 표면과 접촉했을 때 캔틸레버가 받는 힘은 시료의 표면에 수직하게 반발력을 받는다. 이러한 반발력은 시료와 탐침 끝에 있는 원자 사이의 거리가 매우 가까울 때에만 적용하며, 거리에 따라 그 힘의 크기가 변하게 된다. 따라서 AFM을 접촉모드에서 작동 시에 탐침과 시료 사이의 거리가 매우 작기 때문에 수평분해능(lateral resolution: 탐침과

시료 사이의 거리와 탐침의 유효반경에 의해 결정)이 매우 좋다. 하지만 접촉 모드에서 탐침이 시료 표면에 양전압을 인가한다. 만약 탐침이 시료 표면에 인가하는 힘이 시료표면의 원자 또는 분자들의 결합을 파괴할 수 있을 정도라면 측정하는 동안 시료가 손상될 수 있으며, 표면의 형상을 계속 변화 시키므로 원래 표면 형상을 측정하기는 어렵다. 따라서 캔틸레버의 스프링상수(spring constant) (k)를 매우 작은 값을 선택한다면, 탐침이 시료 표면을 지나갈 때 탐침이 받는 힘의 대부분이 캔틸레버가 휘어짐으로 나타나며 시료의 변형을 상대적으로 줄일 수 있다. 그러면 캔틸레버의 휘어지는 정도의 변화는 전적으로 표면의 굴곡변화에서 기인한다고 볼 수 있다.

또한 접촉모드에서 무시할 수 없는 힘은 탐침이 시료에 인가하는 수평힘(lateral force)이다. 이러한 수평 힘은 탐침이 시료에 인가하는 수직힘(vertical force)과 탐침이 스캔(scan)하는 속도에 관계된다. 즉, 캔틸레버에 인가한 힘(set-point or scan force)이 크면 클수록 수평 힘은 증가하며, 스캔속도가 증가하면 커진다. 따라서 시료가 받는 수직 및 수평 힘은 접촉 AFM 영상에 직접적인 영향을 준다고 할 수 있다. 따라서 가능한 시료가 받는 힘을 줄이기 위해 접촉모드에서는 캔틸레버 스프링 상수를 1 N/m 이하로 하는 것이 좋다. 물론 큰 구조를 갖고 딱딱한 시료인 경우에 1 N/m 이상의 캔틸레버를 선택하여도 큰 구조는 쉽게 형상화할 수 있다. 하지만 미세한 구조가 변형 없이 형상화 되었다고 말하기는 어렵다. 일반적으로 접촉 AFM에서 원자단위의 미세한 구조를 형상화할 때는 Micro-lever ($k = 0.01\sim 0.05$ N/m)가 적당하다. 그리고 캔틸레버에 인가하는 힘을 낮추고 이미지를 형상화하기에는 기술적인 한계가 있기 때문에 부드러운 시료인 경우에 비접촉모드 AFM이 적합하다.

접촉모드와 비접촉모드의 차이점을 쉽게 알아보기 위하여 각각의 모드를 사용한 AFM을 가지고 샘플을 측정했을 때 얻어지는 이미지의 차이를 그림 3.4에 나타내었다. 접촉모드에서 표현할 수 없는 물방울과 같은 부드러운 샘플의 표면 형상을 비접촉모드에서 표현 가능하다는 것을 알 수 있다.

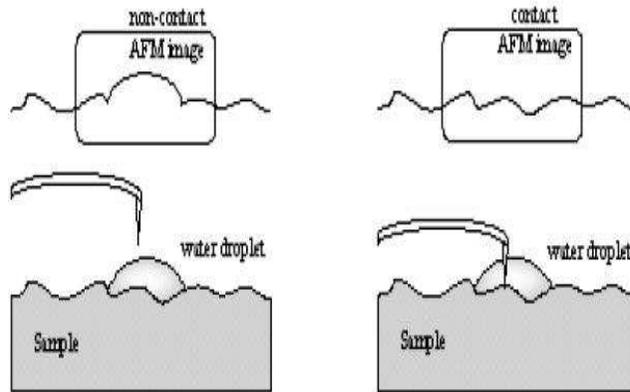


그림 3.4 접촉모드와 비접촉모드의 AFM 이미지

3.3.3 PL (photoluminescence)

Luminescence[4,5]란 원자, 분자, 고분자 및 결정체에 외부 에너지를 인가하여 줌으로서 그 물질내의 고유한 전자 상태간의 천이(transition)에 의해 흡수된 에너지를 빛의 형태로 방출하며 원래의 평형상태로 되돌아가는 일련의 물리적 현상을 일컫는다. 즉, 발광 현상은 전자를 여기 시키는 외부 에너지의 종류에 따라 구분되는데, PL은 레이저와 같은 단색광의 포톤 에너지를 이용한 발광의 한 종류이다. 박막의 광학적 특성을 분석하기 위해 사용되며, 밴드갭 이상의 에너지 빛을 조사하면 전자들이 전도대 (conduction band)로 전이를 하게 되고 다시 이완 (relaxation)을 하면서 빛을 방출하게 된다. PL의 개략도는 그림 3.5에 나타내었다. 따라서 Luminescence는 전자를 여기 시키는 외부 에너지의 종류에 따라 구분되는데, 물질의 전기장을 걸어주어 전기적으로 여기 시켜 주는 ElectroLuminescence (EL), 음극선을 이용한 CathodoLuminescence (CL) 및 photon을 이용한 PhotoLuminescence (PL)등이 대표적이다.

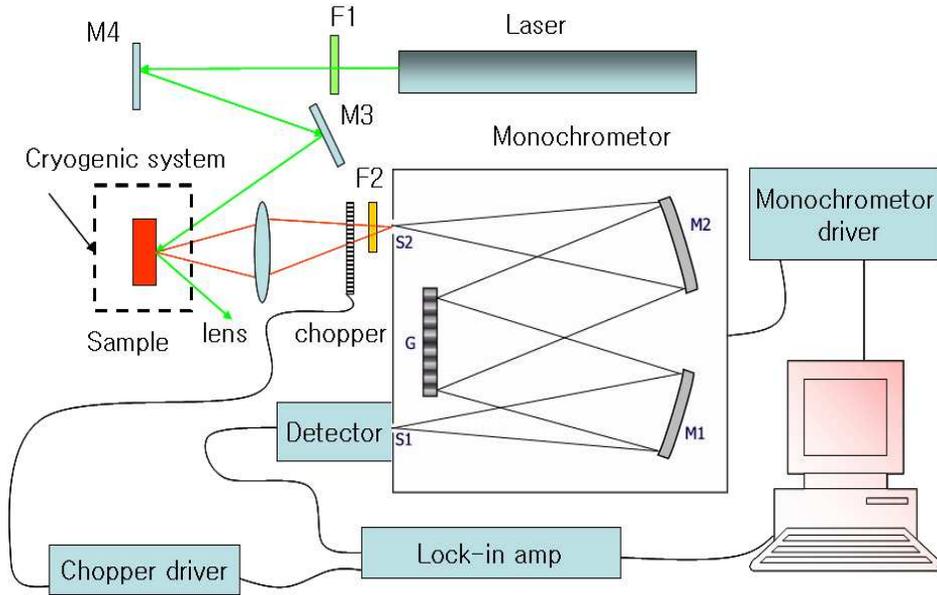


그림 3.5 PL의 개략도

PL을 반도체에 이용하면 여러 가지 정보를 얻을 수 있다. 즉, 그 물질의 결정성을 비롯하여 밴드 내에 존재하는 불순물의 종류와 농도, defect 상태 및 나아가서는 광소자로서의 응용 가능성 등을 알 수 있다. 이 중에서 불순물의 농도 분석은 여러 사람에 의해 시도되었다. 반도체에서의 불순물의 농도 즉 donor 농도(N_D) 및 acceptor 농도(N_A)는 일반적으로는 Hall 효과 실험에 의해 결정된다. 그러나 이 방법은 시료에 전극을 부착시켜 주어야 하는 난점이 있고, 부착된 전극에 의해 시료가 손상을 입을 수 있어 시료의 원형 보존이 어렵다. 또 이런 문제들이 해결되었다 하더라도 분석에 있어 carrier들의 여러 가지 복잡한 scattering mechanism에 의존해야 하는 번거로움이 있다.

따라서 시료를 손상시키지 않고 간단한 방법에 의해 N_D 및 N_A 를 결정짓는 방법이 요구되는데 PL법은 이런 조건을 만족시켜 주고 있다. PL은 시료의 크기나 형태에 구애받지 않고 또 시료에 전극을 달아줄 필요가 없으므로 시료의 원형보존이 가능하다.

3.3.4 AES (auger electron spectroscopy)

AES는 수백 Å 크기로 집속된 전자 빔을 재료의 표면에 입사시켜 방출되는 Auger 전자의 에너지를 측정하여 재료 표면을 구성하고 있는 원소의 종류 및 양을 분석해내는 표면 분석 장비이다. 재료의 표면에 입사된 전자는 재료를 구성하고 있는 원자들을 이온화 및 여기시키면서 에너지를 잃고 멈추게 되는데 이 과정에서 형성되는 excitation volume은 직경 1 ~ 2 μm 에 달하게 되며 그 안에서는 Auger 전자를 포함한 2차 전자 및 X-ray가 발생하게 된다. 투과 거리가 긴 X-ray의 경우, 표면 이하 깊은 곳에서 발생해도 초기의 에너지를 잃지 않고 표면 밖으로 나올 수 있지만 3000 eV 이하의 에너지를 갖는 대부분의 Auger 전자를 비롯한 전자의 경우는 약 10 단 원자층 이하의 투과거리 때문에 표면 가까에서 발생하는 것만 초기의 에너지를 보유한 채 표면 밖으로 나올 수 있게 된다.

AES를 이용한 표면 분석에는 Image mapping, 점 또는 면에 존재하는 원소의 정성 및 정량분석, 깊이에 따른 조성변화와 화학적 상태 변화를 분석하는 depth profile 등을 들 수 있다.

3.3.5 SIMS (secondary ion mass spectrometry)

SIMS는 수 keV ~ 10 keV로 가속된 이온 빔을 재료의 표면에 입사시켜 방출되는 2차 이온들의 질량을 측정하여 재료 표면을 구성하고 있는 원소 및 분자의 종류 및 양을 분석해내는 표면분석 장비이다. 재료의 표면에 입사된 이온 빔의 이온들은 재료의 원자 및 분자들과 충돌하여 수 백 Å의 크기의 collision cascade를 형성하는데 표면의 일부는 표면 결합에너지 보다 큰 운동 에너지를 전달 받아 표면 밖으로 방출된다. 이와 같이 재료의 표면에서 sputtering되는 원자 혹은 분자들의 대부분은 전기적으로 중성인 neutral 들이고 일부는 양이온 혹은 음이온으로 방출이 되는데 이러한 이온들의 질량을 측정하여 재료 구성 물질을 분석해 내게 된다.

SIMS를 이용한 표면 분석에는 imaging, 표면 구성 원소의 정성 및 정량 분석, 분자구조 분석 및 깊이 방향의 원소 분포 분석인 depth-profile 등을 들 수 있다. 정성분석에서는 positive 혹은 negative mass spectrum의 피크 위치가 이용되는데 동일한 nominal mass를 갖는 이온들이 혼재할 경우 이의 분리를 위해서는 수 천 이상의 mass resolution이 필요하다. 고분자 재료의 구조 분석은 낮은 질량 범위에서의 fragment pattern을 이용하거나 dimer, trimer 등의 반복 패턴의 질량을 직접 측정함으로써 수행되는데 이를 위해서는 10000 amu 정도의 질량을 측정할 수 있는 spectrometer가 필요하다. SIMS를 이용한 원소의 정량분석에는 분석하고자 하는 시료와 매우 유사한 표준 샘플을 이용한 relative sensitivity factor를 이용하는 방법이 일반적이고 이는 2차 이온의 발생 확률이 원소에 따라 매우 다르며 또한 주위의 원소에 영향을 받기 때문이다.

3.3.6 Hall-effect measurement

1879년에 미국의 물리학자 Edwin Herbert Hall은 그림 3.6처럼 x방향으로

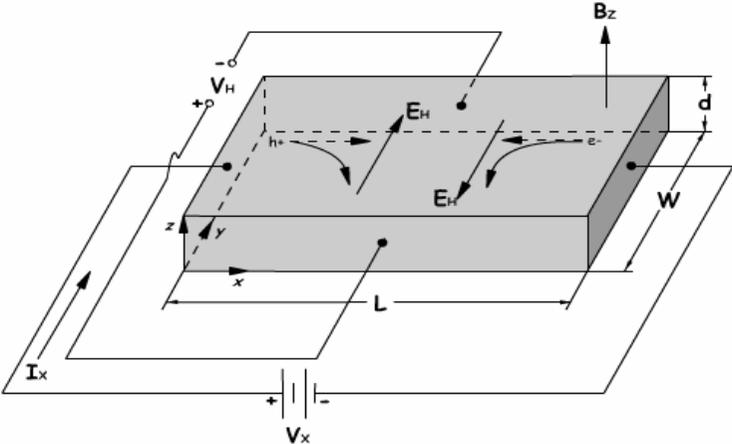


그림 3.6 Hall measurement 개략도

전류가 흐르는 도체에 z방향으로 일정한 자기장을 걸어주면 y방향으로 (VH)이라 하는데, 이 VH를 측정함으로써 도체내에 흐르는 carrier의 종류와 농도를 알 수 있다.

정상 전류가 흐르고 있는 결정에 자계를 가하면 로렌츠의 힘 때문에 전류의 방향이 바뀌게 된다. 이러한 현상을 고체물리에서는 홀 효과 (Hall effect)라 부른다. 즉, 결정 내를 흐르는 전류의 방향과 직각으로 자계를 가하면 결정 내부에는 전류 I와 자계 B에 모두 직각인 방향으로 전계 E가 발생하게 된다. 전류를 흐르게 하는 캐리어의 속도를 v_x , 자계를 B_z , 로렌츠의 힘을 F_y 라 하면 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$F_y = ev_x B_z \quad (3-1)$$

x, y, z는 모두 직각으로 되어 있으므로 위의 식을 벡터로 표시하면

$$F = ev \times B \quad (3-2)$$

로 된다.

이러한 현상은 반도체의 종류 즉, n형인가 p형인가를 결정하는 데 이용된다. 또한 이 효과에 의해서 캐리어의 밀도를 측정하며 동시에 도전율을 측정하면 이동도를 구할 수 있다. 따라서 홀 효과의 물리적 성질을 쉽게 이해할 수 있다.

그림 3.6에서 전류 I 는 -x 축의 방향, 자계를 z축의 방향으로 하면 이들로부터 반도체의 안의 캐리어가 받는 힘은 -y축 방향이다. 반도체에 흐르는 전류는 반도체의 앞에서 뒤쪽으로 이동하는 정공에 의한 전류이거나 뒤에서 앞쪽으로 이동하는 전자에 의한 전류이다.

만일 반도체가 n형 반도체라면 다수캐리어는 전자이며 이 전자들은 왼쪽으로 모이게 된다. 따라서 왼쪽은 오른쪽보다 더 많은 음의 전하를 가지게 되므

로 왼쪽의 전위는 오른쪽보다 낮게 된다. 따라서 반도체 내부에는 음, 양의 공간전하 분포로 인하여 - y축 방향으로 전장이 발생하게 된다. 이러한 현상이 바로 홀 효과인 것이다. 정상상태에서 - y축 방향으로 작용하는 전장의 힘 eE_y 는

$$F_y = eE_y \quad [\text{N}] \quad (3-3)$$

이며, 이 힘은 자장의 힘과 평형이 되어야 하므로

$$E_y = \mu_n E_x B_z \quad (3-4)$$

이고 도전율 σ 의 식 $\sigma = nq\mu$ 를 이용하면

$$E_x = \sigma E_x \frac{B}{en} \quad [\text{V/m}] \quad (3-5)$$

가 된다. x축 방향의 전류밀도 J_x 는

$$J_x = \sigma E_x = env_x = \frac{I}{Wt} \quad [\text{A/m}^2] \quad (3-6)$$

이다. 따라서

$$E_y = \frac{\sigma E_x B}{en} = \frac{BJ}{en} = R_H BJ \quad [\text{V/m}] \quad (3-7)$$

따라서 양쪽에 나타나는 홀 전압 V_H 는

$$V_H = WE_y = (Wen\mu_n B)E_x \quad [V] \quad (3-8)$$

이다. 또한 이 식을 다음과 같이 표시하면 반도체에서 홀 효과를 응용하는 것이 편리하므로 반도체의 폭을 t 전자 농도를 n , 흐르는 전류를 I 로 하고 다시 쓰면 $I = (Wd)(en\mu_n E_x) \quad [V]$ 이므로

$$V_H = \frac{W(en\mu_n E_x)B}{ent} = \frac{IB}{ent} = \frac{R_H}{t} IB \quad [V] \quad (3-9)$$

이다. 여기에서 $R_H = 1/en \quad [cm^3/coulomb]$ 을 홀 계수라 한다.

3.3.7 TLM (transmission line method)

폭이, ($w=100 \mu m$) 이고 너비, d 인 2개의 contacts이, 거리 l 로 떨어져 있을 경우 Total Resistance는 다음과 같이 구할 수 있다.

$$R_T = 2 \frac{R_{SK}L_T}{W} + \frac{R_{SH}l}{W} \quad (3-10)$$

where, R_{SK} : contact에서의 sheet resistance

R_{SH} : semiconductor에서의 sheet resistance

L_T : transfer length

면저항 (R_{SK}, R_{SH}) : 두께가 일정할 경우 단위 면적당의 저항을 의미한다. 넓이에 상관없이 가로대 세로의 비가 같을 경우 면저항은 동일하다.

$$R = \rho \frac{l}{A} = \rho \frac{l}{W \cdot t} \quad (3-11)$$

$$R(\text{sheet resist}) = \rho \frac{W}{W \cdot t} = \rho \frac{1}{t} \quad (3-12)$$

$$\rho = R(\text{sheet resist}) \times t \quad (3-13)$$

그러므로, sheet resistance와 저항(R)의 관계는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$R(\text{sheet resist}) \times \frac{l}{W} \quad (3-14)$$

이 식으로부터 위의 total resistance 식을 얻을 수 있다.

즉, contact이 두개 있고 가운데 semiconductor가 있는 형태를 각각의 면저항과 길이 폭으로 나타낼 수 있다. 여기에서 L_T (Transfer length)는 metal contact에서의 접촉 거리로서 그림 3.7과 같이 두 contact과 total resistance의 curve를 그려 그 intercept 값을 구함으로 계산 할 수 있다.

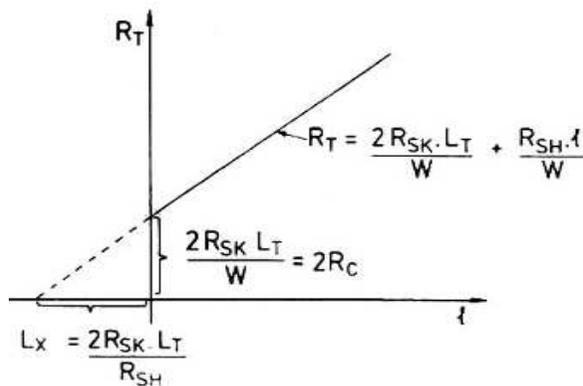


그림 3.7 거리에 따른 저항의 관계

이 때, Specific Contact Resistance와 L_T 사이에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$\rho_c = R_{SK} \cdot L_T^2 \quad (\text{단, } d \gg L_T) \quad (3-15)$$

위 식 (3-10)과 R_T 관계 그래프로부터 y축과의 intercept 값을 계산함으로써 R_C (contact resistance)값을 구할 수 있다. 이 때 intercept값은 2배의 R_C 값이다. 여기서 R_C 값은 실제 contact 부분의 저항 값을 의미한다. 그러므로, R_C 와 L_T 와의 관계는

$$L_T = \frac{R_C W}{R_{SK}} \quad (3-16)$$

이 식을 식(3-15)에 대입하면,

$$\rho_c = R_{SK} \cdot L_T^2 = R_{SK} \left(\frac{R_C W}{R_{SK}}\right)^2 = \frac{R_C^2}{R_{SK}} W^2 \quad (3-17)$$

여기서 $R_{SK} = R_{SH}$ 로 가정 (이 가정은 다른 논문에서는 많은 오차를 보이는 것으로 밝히고 있음)하여 다음과 같이 specific contact resistance (ρ_c)를 구할 수 있다.

$$\rho_c = \frac{R_C^2}{R_{SK}} W^2 \quad (3-18)$$

일반적으로 Specific contact resistance는 다음과 같이 나타내어진다.

$$R_C = \rho_c \frac{1}{A} \quad (A : \text{Contact Area}) \quad (3-19)$$

즉, Specific contact resistance (ρ_c)는 길이가 없는 어떤 2차원 평면적(A)과 contact resistance의 비를 나타낸다고 할 수 있다.

제 4 장 결 과 및 토 론

4.1 ZnO 박막내의 산소분율에 따른 전기적 특성 변화

그림 4.1(a)은 *as dep.* ZnO 박막과 N₂와 air 분위기에서 2 시간 동안 열처리된 ZnO 박막의 $\theta - 2\theta$ XRD 스펙트럼이다. *as dep.* ZnO 박막과 열처리된 ZnO 박막 모두 $2\theta = 34.4^\circ$ 에서 피크가 관찰되었고, 이것은 육방정 (hexagonal) ZnO 결정 구조의 (002)면에 의한 피크와 일치하는 것이며, ZnO 박막이 Si (100) 기판 면에 대해 c-축으로 수직방향임을 의미한다. 후속 열처리 후에 ZnO (002) 피크 강도가 상당히 증가하였고 반치폭도 감소하였다. 그림 4.1(b)는 열처리 조건에 따른 ZnO (002) 면의 반치폭 (FWHM)의 변화를 보여준다. *as dep.* ZnO 박막의 FWHM이 1.62° 인 반면, 열처리된 ZnO 박막의 반치폭은 $0.2^\circ \sim 0.3^\circ$ 로 감소하였다. 특히, N₂ 분위기에서 1 시간 동안 열처리 되었을 때, FWHM이 0.2° 로 가장 작은 값을 가졌다. 후속 열처리에 의해 ZnO (002) 피크 강도가 증가하고 FWHM이 감소하였다. 이것은 N₂ 와 air 분위기에서 열처리에 의해 ZnO 박막의 결정성이 향상되어짐을 보여준다.

그림 4.2는 N₂와 air 분위기에서 800 °C로 각각 30 분, 1 시간, 2 시간 동안 열처리된 ZnO 박막의 표면 형상을 AFM으로 관찰한 사진이고 AFM의 결과로부터 얻은 각 조건에 대한 평균 아일랜드 크기와 제곱 평균 제곱근 (root mean square, rms) 표면 거칠기를 그림 4.3에 나타내었다. ZnO 박막은 고온에서의 열처리로 인하여 그레인의 재성장이 일어나게 되어 열처리 조건에 상관없이 그레인 크기가 증가하였다.

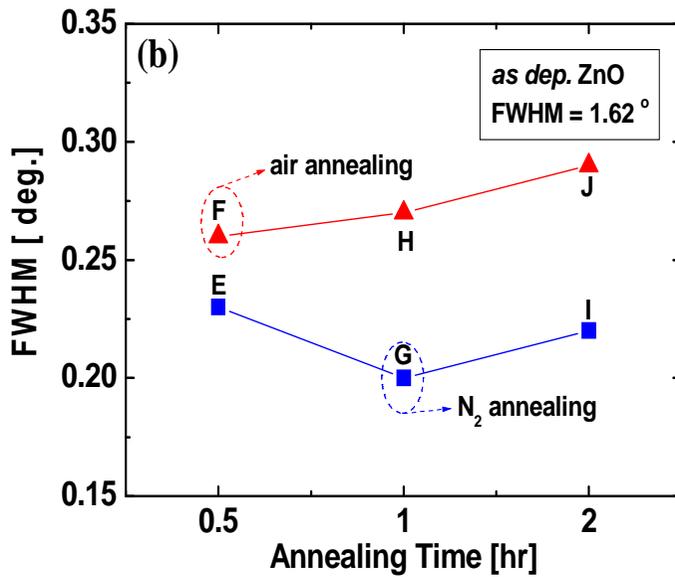
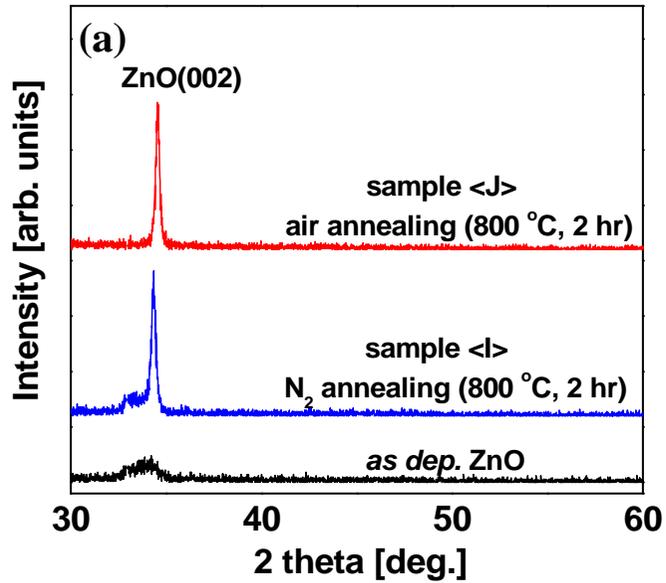


그림 4.1 (a) 열처리 조건에 따른 ZnO 박막의 XRD 스펙트럼

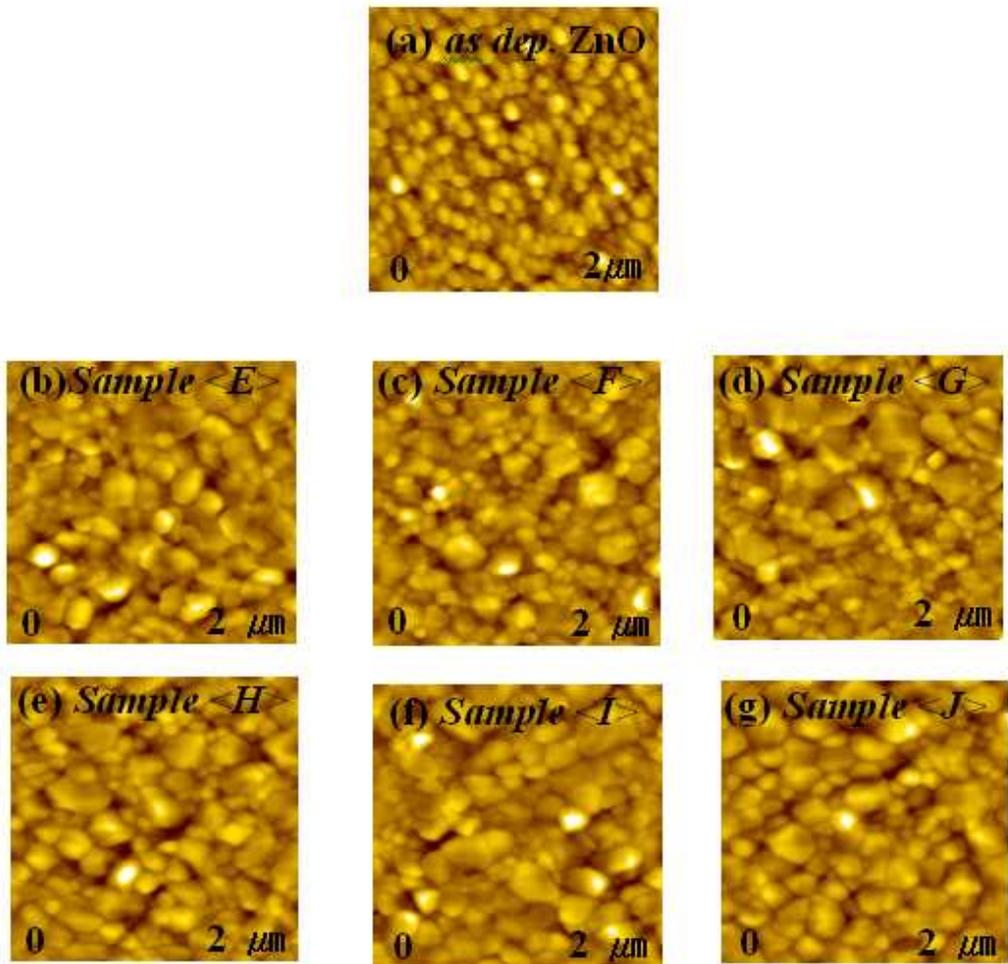


그림 4.2 800 °C에서 열처리 조건에 따른 ZnO 박막의 AFM 표면 이미지

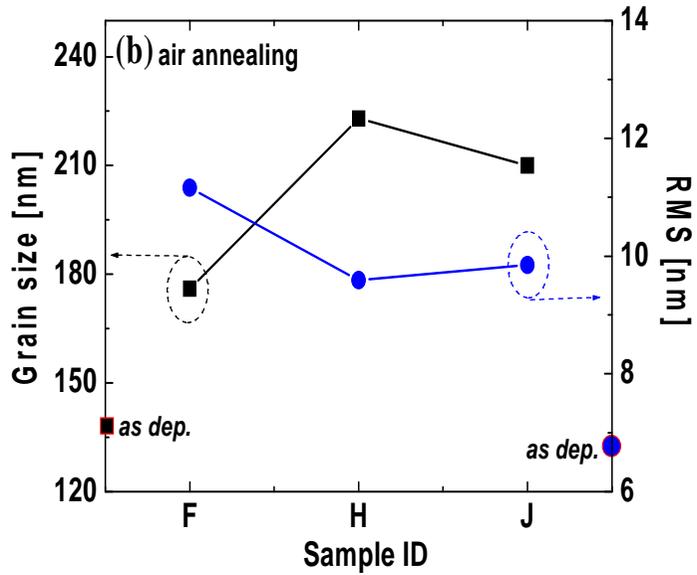
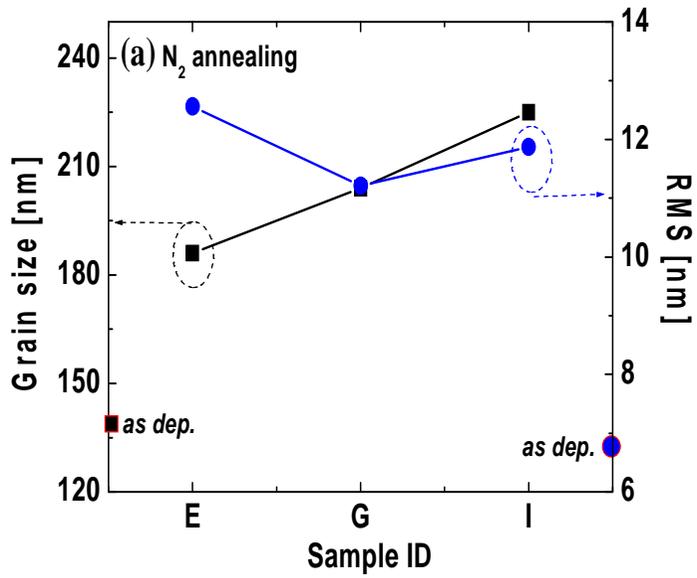


그림 4.3 열처리 분위기에 따른 ZnO 박막의 아일랜드 크기와 표면 거칠기

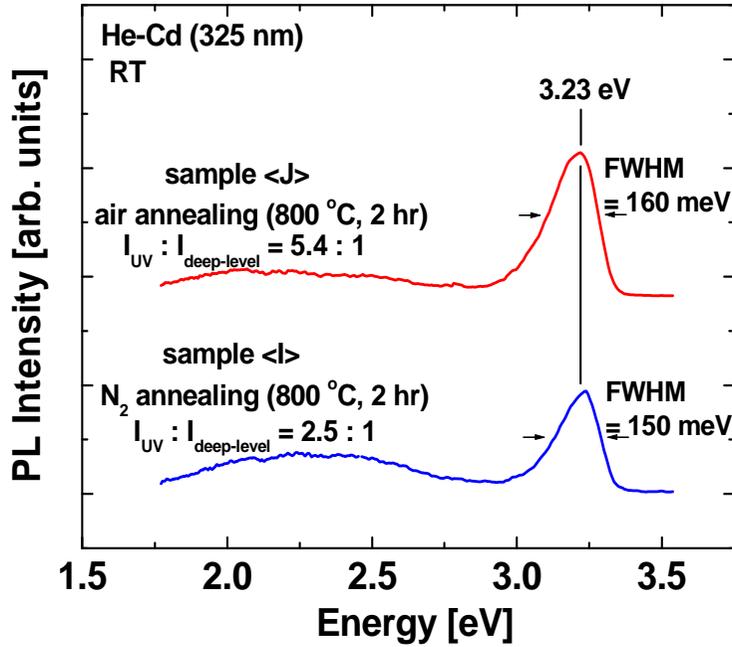


그림 4.4 N₂ 와 air 분위기에서 800 °C에서 2 시간 동안 열처리된 ZnO 박막의 상온에서의 PL 스펙트럼

그림 4.4는 N₂ 와 air 분위기에서 800 °C에서 2 시간 동안 열처리된 ZnO 박막의 상온에서의 PL 스펙트럼이다. 일반적으로 ZnO 박막은 3.2 eV 근처의 UV 발광 피크와 2.4 eV 근처의 녹색 발광 (green emission), 2.1 eV 근처의 황색 발광 (yellow emission), 그리고 1.9 eV 근처의 적색 발광 (red emission)을 가진다[1-3]. 녹색 발광과 적색 발광은 산소 공공 (V_O) 또는 침입형 아연 (Zn_i)에 의한 것이다[4,5]. 본 실험 결과에서는, N₂와 air 분위기에서 열처리된 ZnO 박막은 3.23 eV 에서 강한 UV 발광 피크를 관찰하였고, 2.4 eV에서 산소공공에 의한 약한 불순물 발광 (deep-level emission)피크를 관찰하였다. 이것은 후속 열처리 된 ZnO 박막이 좋은 광특성을 갖는 것을 보여준다[6]. UV 발광 피크의 원인은 속박된 엑시톤에 의한 것으로 알려져 있다[7]. N₂ 와 air 분위기에서 열처리된 ZnO 박

막의 UV 발광 피크의 FWHM은 각각 150 meV, 160 meV이다. 이 값은 엑시머 레이저를 사용한 PLD에 의해 증착된 ZnO의 FWHM 값 (187 meV) [8]보다 더 작은 값이다. 또한 ZnO 박막의 광특성을 알아보기 위한 방법은 UV 발광과 불순물 발광의 상대적인 PL 강도 비($I_{UV} : I_{deep-level}$)를 비교하는 것이다[9]. 이 비가 크면, ZnO 박막의 광 특성이 뛰어난 것이다. N_2 와 air 분위기에서 열처리된 ZnO 박막의 PL 강도 비는 각각 2.5:1, 5.4:1 이다. 이것은 air 분위기에 서 열처리 되었을 때, 박막의 광 특성이 더 좋다는 것을 보여준다.

열처리에 의한 박막내의 산소농도 변화를 알아보기 위해, *as dep.* ZnO 와 N_2 와 air 분위기에서 800 °C에서 2 시간 동안 열처리된 ZnO 박막에 대해 Auger 측정을 하였고 그 결과를 그림 4.5에서 보여준다. *as dep.* ZnO 의 경우, 산소(O) 농도가 아연(Zn) 농도보다 훨씬 더 낮고 아연과 산소의 비 (I_{Zn}/I_O)가 1.30이었다. 이는 ZnO가 구조적 결함을 가진 산소 결핍형 산화물이기 때문에 박막 내에 많은 산소 공공 (V_O)이 존재함을 보여주는 것이다. 800 °C의 질소 분위기에서 열처리한 ZnO 박막은 열처리 후에도 산소 공공이 해결되지 않고 여전히 존재하기 때문에 산소(O)의 농도가 아연(Zn)의 농도보다 낮으며 I_{Zn}/I_O 가 1.16 이었다. 반면에, air 분위기에서 열처리한 ZnO 박막은 분위기에 포함되어 산소로 인해 박막내의 산소 농도가 증가하여 산소와 아연의 농도가 거의 1:1이 되었다. 열처리 동안의 산소 농도(p_{O_2})에 따른 ZnO 박막내의 산소공공 (V_O), 아연공공 (V_{Zn}), 침입형 산소 (O_i), 그리고 산소 반자리 (O_{Zn}) 등의 내재적 결함의 변화를 다음과 같이 나타낼 수 있다[10] :

$$1/2O_2 + V_O = O_O, [V_O] \propto p_{O_2}^{-1/2} \quad (4-1)$$

$$1/2O_2 + V_{Zn} = O_O, [V_{Zn}] \propto p_{O_2}^{1/2} \quad (4-2)$$

$$Zn_i + 1/2O_2 = Zn_{Zn} + O_O, [Zn_i] \propto p_{O_2}^{-1/2} \quad (4-3)$$

$$1/2O_2 = O_i, [O_i] \propto p_{O_2}^{1/2} \quad (4-4)$$

$$1/2O_2 + V_{Zn} = O_{Zn}, [O_{Zn}] \propto p_{O_2}^{1/2} [V_{Zn}] \quad (4-5)$$

여기서 $[V_O]$ 과 $[V_{Zn}]$ 은 각각 이온화 되지 않은 산소와 아연공공의 농도이다. $[Zn_i]$, $[O_i]$, 그리고 $[O_{Zn}]$ 는 각각 침입형 아연, 침입형 산소, 그리고 반자리 산소의 농도이다. 수식 (4-1)과 (4-3)은 산소농도가 증가하면 V_O 과 Zn_i 의 농도가 감소해야한다는 것을 나타낸다. 반면, 수식 (4-2), (4-4), 그리고 (4-5)는 산소농도가 증가하면 V_{Zn} , O_i , 그리고 O_{Zn} 의 농도가 증가한다는 것을 나타낸다. 그러므로 산소 분위기에서 열처리되는 V_O 과 Zn_i 의 농도를 감소시킨다.

지금부터 박막내의 산소농도에 따른 ZnO 박막의 전기적 특성에 대해 알아본다. 산소농도에 따른 전기적 특성을 평가하기 위해, 상온에서 Hall 측정을 하였고, 결과를 표 4.1에 요약하였다. *as dep.* ZnO는 $10^{21} /\text{cm}^3$ 의 높은 전자농도와 $10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ 의 낮은 비저항을 보였다. 반면, N_2 분위기에서 열처리된 ZnO 박막은 $10^{17} \sim 10^{18} /\text{cm}^3$ 의 전자농도와 대략 $10^{-1} \Omega\cdot\text{cm}$ 의 비저항을 보였고, air 분위기에서 열처리된 ZnO 박막은 $10^{16} \sim 10^{17} /\text{cm}^3$ 의 전자농도와 약 수 $\Omega\cdot\text{cm}$ 의 비저항을 보였다. 특히, air 분위기에서 600 °C에서 열처리된 ZnO 박막이 가장 낮은 전자농도와 가장 높은 비저항을 보였다. AES 결과와 비교하면, ZnO 박막내의 산소 농도가 증가하였을 때, 산소의 박막내 확산으로 인해 자유전자를 생성시키는 산소공공의 감소로 전자 농도가 감소하고 비저항이 증가하였다.

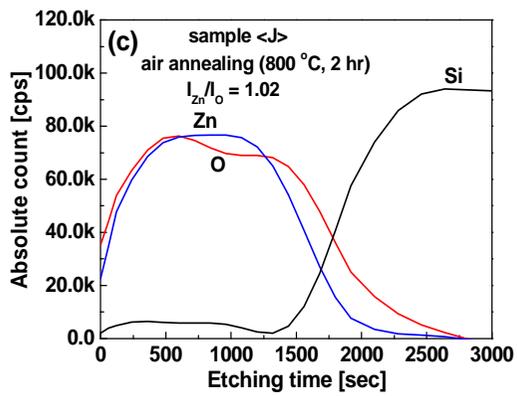
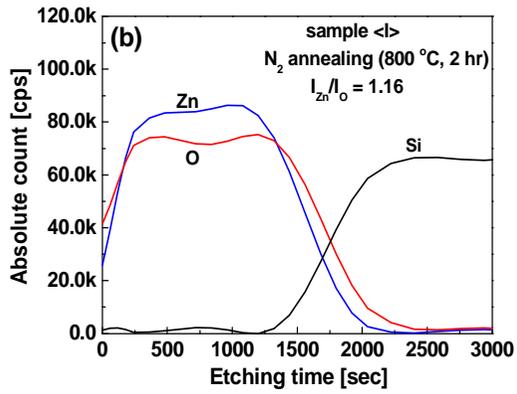
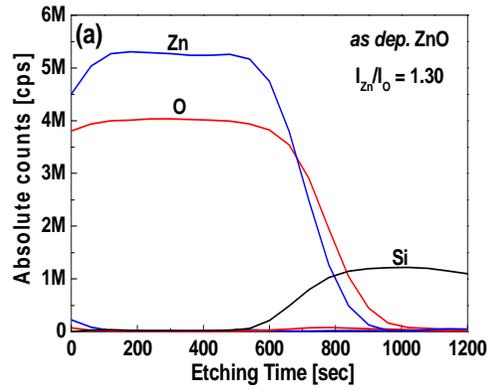


그림 4.5 열처리 분위기에 따른 ZnO 박막의 Auger depth profiles

표 4.1 열처리 분위기와 시간 변화에 의한 산소 농도 변화에 따른 전기적 특성

Annealing ambient	Sample ID	Type	Concentration [$/\text{cm}^3$]	Mobility [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]	Resistivity [$\Omega\cdot\text{cm}$]
N ₂	A	n	3.48×10^{17}	6.39	3.32
	C	n	1.83×10^{18}	3.47	1.00
	E	n	7.79×10^{17}	12.77	0.63
	G	n	4.31×10^{18}	9.87	0.15
	I	n	4.66×10^{18}	6.26	0.24
air	B	n	5.77×10^{16}	3.42	31.59
	D	n	2.58×10^{17}	4.60	4.14
	F	n	8.15×10^{16}	6.41	11.66
	H	n	9.17×10^{16}	10.28	7.80
	J	n	1.68×10^{17}	4.66	8.06

※ as dep. ZnO : (n-type) $6.40 \times 10^{21} /\text{cm}^3$, $3.5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, $3.45 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$

그림 4.6은 열처리 분위기와 시간에 따른 박막내의 산소농도의 변화에 의한 (a) 전자농도, (b) 비저항의 변화이다. 산소농도에 의한 전기적 특성은 열처리 시간보다는 열처리 분위기에 더 큰 영향을 받는다. 전기적인 특성은 산소분위기에서 후속 열처리에 의한 산소농도의 변화로 조절할 수 있을 것으로 생각된다.

그림 4.7은 ZnO 박막의 전자농도에 대한 접촉 비저항의 변화이다. 접촉 비저항은 전자농도가 $10^{17} \sim 10^{18} /\text{cm}^3$ 사이에서 $20 \sim 2 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 값으로 급격히 감소하였다.

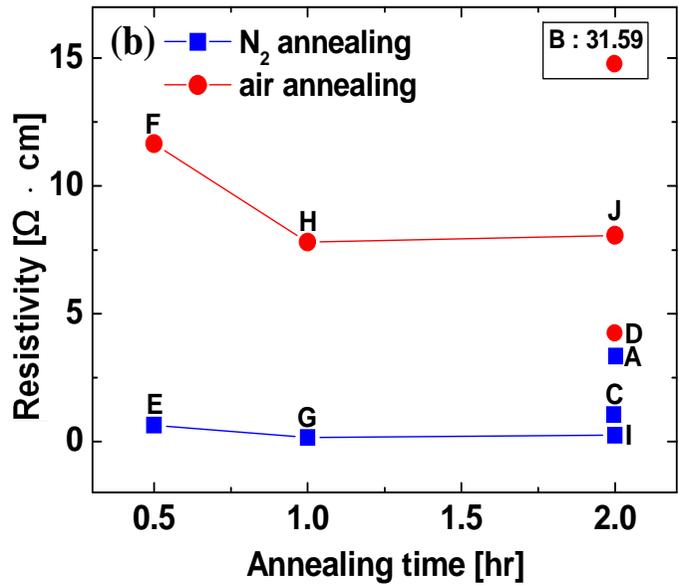
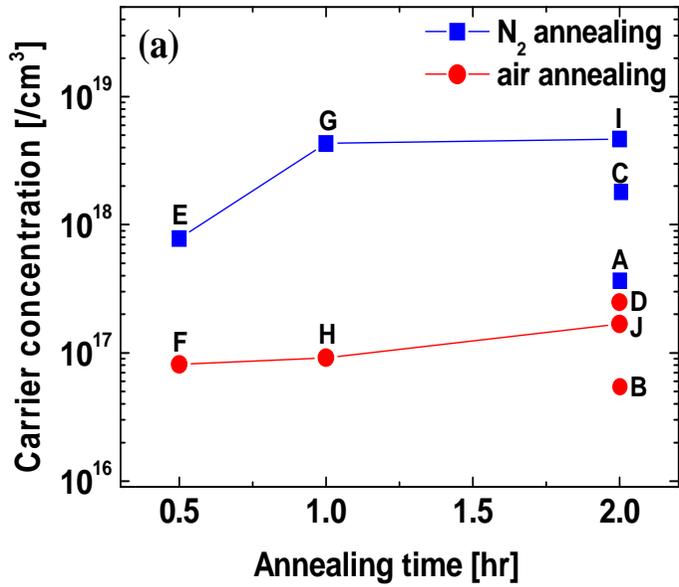


그림 4.6 열처리 분위기와 시간 변화에 의한 산소 농도 변화에 따른
(a) 전자농도와 (b) 비저항의 변화

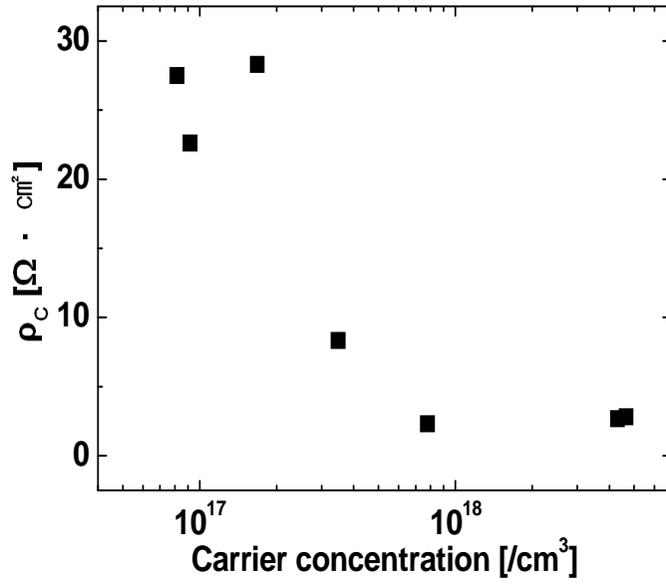


그림 4.7 ZnO 박막의 전자농도에 대한 접촉 비저항의 변화

4.2 NH₃ 분위기에서 후속 열처리에 의한 ZnO 박막의 특성

그림 4.8은 *as dep.* ZnO 박막과 NH₃ 분위기에서 열처리된 ZnO 박막의 $\theta - 2\theta$ XRD 스펙트럼이다. 이 때, NH₃ 분위기에서 후속 열처리의 효과를 알아보기 위해, air와 N₂ 분위기에서 후속 열처리에 의한 XRD 측정결과[11,12]를 첨가하였다. *as dep.* ZnO 박막과 NH₃ 분위기에서 열처리된 ZnO 박막 모두 $2\theta = 34.4^\circ$ 에서 피크가 관찰되었고, 이것은 육방정 (hexagonal) ZnO 결정 구조의 (002)면에 의한 피크와 일치하는 것이며, ZnO 박막이 Si (100) 기판 면에 대해 c-축으로 수직방향임을 의미한다. (002) 피크 강도는 분위기에 상관없이 후속 열처리에 의해 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 air와 N₂ 분위기 뿐만 아니라 NH₃ 분위기에서 후속 열처리에 의해서도 박막의 결정성이 향상되어짐을 보여준다. 32.98° 에서 관찰된 피크는 Si (100) 기판에 의한 것이다.

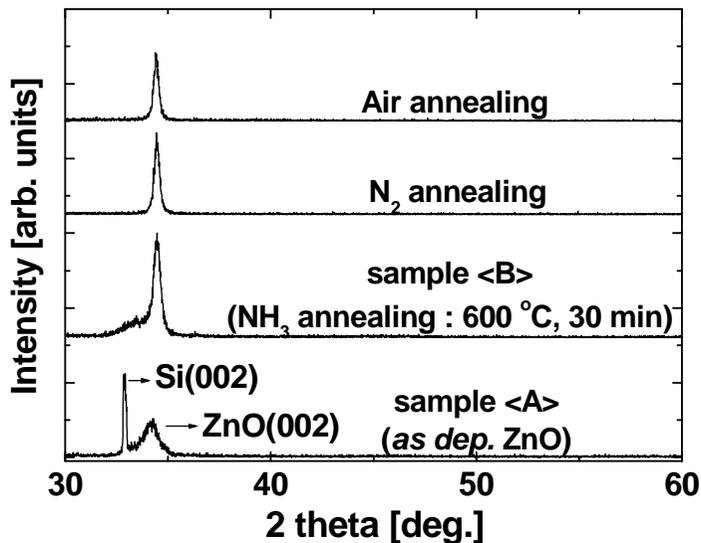


그림 4.8 NH₃ 분위기에서 후속 열처리에 따른 ZnO 박막의 XRD 스펙트럼 (NH₃ 분위기에서 후속 열처리 효과를 알아보기 위해 air와 N₂ 분위기에서 후속 열처리에 의한 XRD 결과를 첨가하였다)

표 4.2 NH₃ 분위기에서 열처리에 의한 ZnO 박막의 전기적 특성

Sample ID	Type	Concentration [cm ⁻³]	Mobility [cm ² /V·s]	Resistivity [Ω·cm]
A	n	6.40×10 ²¹	3.15	3.45 x 10 ⁻³
B	n	2.25×10 ¹⁷	27.54	1.63
C	n	2.66×10 ¹⁶	27.75	9.70
D	n	1.73×10 ¹⁵	44.41	389.98

NH₃ 분위기에서 열처리에 의한 ZnO 박막의 전기적 특성은 Hall 측정에 의해 조사되었고, 그 결과를 표 4.2에 요약하였다. ZnO 박막을 NH₃ 분위기에서 열처리 하였을 때, 박막은 여전히 n형 전도도를 보였다. 그러나 *as dep.* ZnO 박막과 비교하면, 전자의 농도는 열처리 시간 (30 분, 60 분)과 온도 (600 °C, 700 °C)의 증가에 따라 점점 감소하였고, 비저항은 점차적으로 증가하기 시작하였다. 이러한 현상은 ZnO 박막 내에 질소의 결합에 의한 것이라고 생각된다. 그림 4.9는 NH₃ 분위기에서 열처리에 의한 (a) 캐리어 농도와 (b) 비저항의 변화를 보여준다.

그림 4.10은 NH₃ 분위기에서 각각의 온도와 시간에 따라 열처리된 ZnO 박막의 77 K 에서의 PL 스펙트럼이다. *as dep.* ZnO 박막과 600 °C에서 열처리된 샘플 B와 C는 각각 3.228 eV, 3.187 eV, 그리고 3.187 eV에서 UV 발광 피크가 관찰 되었다. 또한 700 °C에서 열처리된 샘플 D는 3.212 eV에서 UV 발광 피크가 관찰되었다. UV 발광 피크의 위치는 거의 변화지 않았지만 열처리에 의해 UV 피크 강도가 강해졌다. 특히, 700 °C에서 열처리된 ZnO 박막의 UV 피크 강도가 600 °C에서 열처리된 박막의 UV 피크 강도보다 훨씬 강해졌다. NH₃ 분위기에서 열처리에 의해 양질의 ZnO 박막이 얻어진 것으로 생각된다.

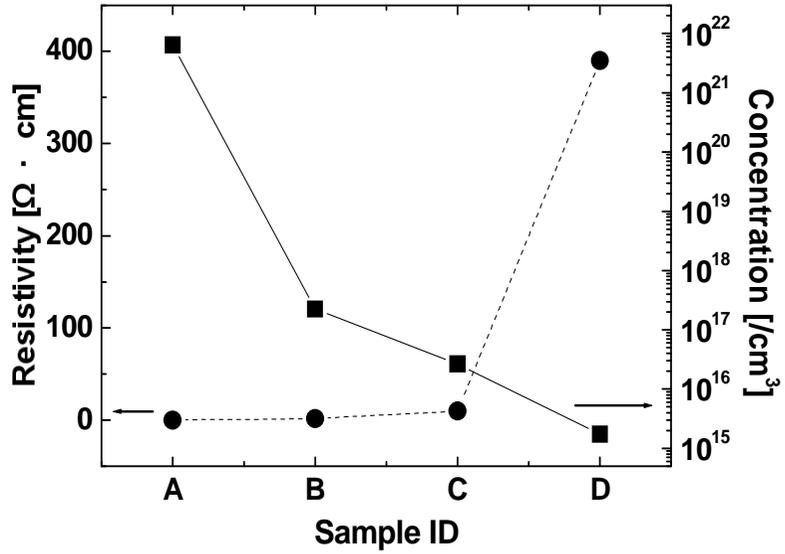


그림 4.9 NH_3 분위기에서 열처리에 의한 캐리어 농도와 비저항

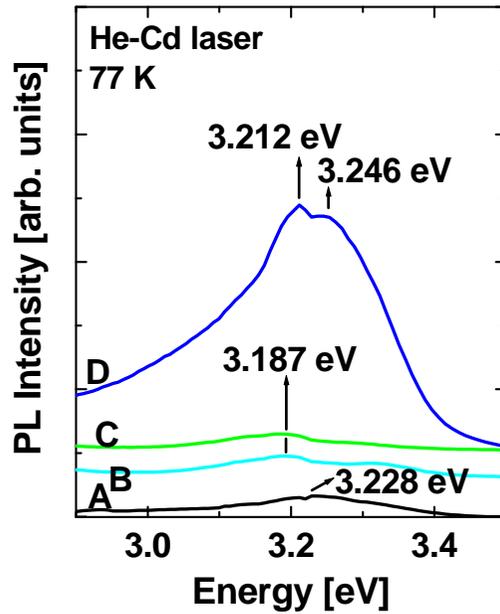


그림 4.10 NH_3 분위기에서 각각의 온도와 시간에 따라 열처리된 ZnO 박막의 77 K 에서의 PL 스펙트럼

다음으로 NH_3 분위기에서 후속 열처리 전에 N_2 분위기에서 전 열처리 (pre-annealing)가 함께 이루어졌을 때의 효과에 대해 알아보았다. 그림 4.11 는 700 °C에서 열처리된 샘플 D와 N_2 분위기에서 전 열처리가 함께 이루어진 샘플 E의 77 K에서의 PL 스펙트럼이다. 샘플 D와 샘플 E 모두 3.212 eV 와 3.246 eV에서 UV 발광 피크가 관찰되었다. UV 발광 피크의 위치는 거의 같았지만 N_2 분위기에서 전열처리와 NH_3 분위기에서 후속 열처리가 함께 이루어 짐으로써 ZnO 박막의 UV 피크 강도가 강해졌다. 그러나 샘플 E의 Hall측정 결과에서는 여전히 낮은 $10^{16} / \text{cm}^3$ 의 전자 농도를 보였다.

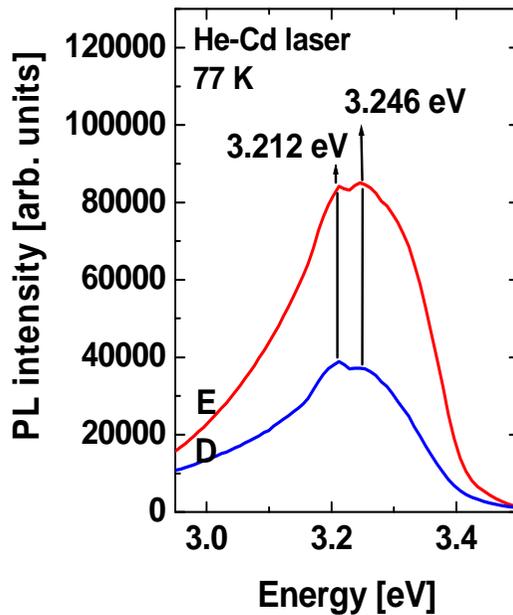


그림 4.11 700 °C에서 열처리된 샘플 D와 N_2 분위기에서 전 열처리가 함께 이루어진 샘플 E 의 77 K에서의 PL 스펙트럼

마지막으로 NH₃ 분위기에서 후속 열처리와 함께 활성화 열처리(activation annealing)가 이루어졌을 때의 효과를 알아보았다. 활성화 열처리가 이루어진 ZnO 박막의 전기적인 특성을 표 4.3에 요약하였다. n형 전도도를 보이던 박막은 NH₃ 분위기에서 열처리 후 N₂ 분위기에서 800 °C 온도로 30 분 동안 활성화 열처리에 의해 전도도가 p형으로 반전되었다. p형 ZnO 박막 (샘플 F)은 $1.06 \times 10^{16} /\text{cm}^3$ 의 정공농도, 15.8 cm²/V·s의 이동도, 그리고 40.18 Ω·cm의 비저항을 보였다. 이러한 변화는 활성화 열처리에 의해 질소와 함께 결합된 수소가 제거되면서 질소가 활성화 되어 엑셉터로 작용한 것으로 생각된다.

표 4.3 활성화 열처리가 이루어진 ZnO 박막의 전기적인 특성

Sample ID	Type	Concentration [/ cm^3]	Mobility [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]	Resistivity [$\Omega\cdot\text{cm}$]
F	p	1.06×10^{16}	15.8	40.18

그림 4.12는 샘플 F의 13 K 에서의 PL 스펙트럼이다. 일반적으로 양질의 ZnO 박막의 저온 PL 에서는 내재적인 불순물이나 얇은 준위의 결함들로부터 생성된 도너에 의해 neutral donor bound excitons (D⁰X) 발광이 우세하다. 그러나 상당량의 억셉터가 도핑된 ZnO 박막에서는 neutral acceptor bound excitons (A⁰X) 발광이 관찰된다. D⁰X 발광 이나 A⁰X 발광은 3.34 ~ 3.38 eV 범위에서 관찰 되지만 그 발광 위치에 대해서는 종래연구마다 약간의 견해 차이가 존재한다. Kaminska등[13]은 열산화 (thermal oxidation) 법으로 N이 도핑된 ZnO 박막을 형성하였고, 3.360 eV에서 관찰된 피크를 N 억셉터에 의한 A⁰X 발광으로 설명하였지만, Rodina등[14]은 이 피크를 D⁰X 발광으로 설명하였다. 반면 LooK등[15]과 Rommeluère등[16]은 각각 3.318 eV와 3.315 eV에서 관찰된 피크를 A⁰X 발광으로 설명하였다. 본 실험에서는 3.306 eV에서 매우 강한 발광 피크를 관찰하였고, 이는 홀 측정 결과를 바탕으로 N 도핑

에 의한 neutral acceptor bound excitons ($A^{\circ}X$)에 의한 발광으로 생각된다.

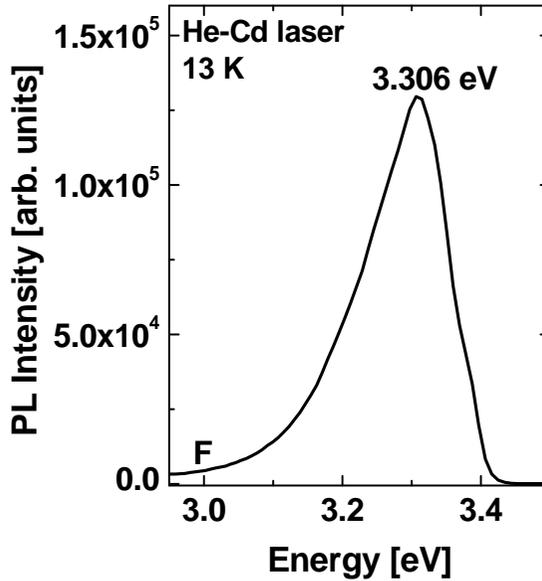


그림 4.12 샘플 F의 13 K 에서의 PL 스펙트럼

위의 Hall 측정 결과와 PL 측정 결과를 바탕으로, ZnO 박막내에 N의 함유 여부를 알아보기 위해 SIMS 측정을 하였다. SIMS를 이용할 시 표준 시료를 통한 정량화를 하지 않으면 각 성분에 대한 정량화된 결과를 얻을 수는 없지만 어떠한 성분들이 존재하는지에 대한 정성적인 분석을 할 수 있다. 그림 4.13에서는 SIMS에 의해 분석된 (a) *as dep.* ZnO와 (b) 샘플 E의 Zn, O, N 에 대한 atomic profile이다. *as dep.* ZnO와 샘플 F에서 O는 가장 큰 이차 이온양을 가지고 전체 두께에 걸쳐 일정한 값을 나타내고 있고 Zn는 두께에 대해 이차 이온양이 감소하는 특성을 보여 주고 있었다. 그러나 N는 *as dep.* ZnO 경우 가장 낮은 이차 이온양 값을 가지고 전체 두께에 걸쳐 균일한 값을 보이고 있었고 샘플 E는 N의 이차 이온양이 Zn의 1/10 정도 차이를 가지지만 전체 두께에 걸쳐 같은 감소 특성을 보여 주고 있었다. 위 결과에서 *as dep.* ZnO에서

는 N의 이차 이온량은 SIMS의 노이즈 수준으로 보이며 따라서 N이 거의 함유되어 있지 않다고 볼 수 있다. 반면, 샘플 E의 경우에는 N이 Zn와 같은 경향으로 감소하는 것으로 보아 N이 ZnO 박막 내에 함유되어 있는 것으로 보인다. 이것으로 NH₃ 분위기에서 열처리와 N₂ 분위기에서 활성화 열처리에 의해 N이 박막 깊숙이 확산되어 박막내에 함유되어 있다고 생각되어 진다.

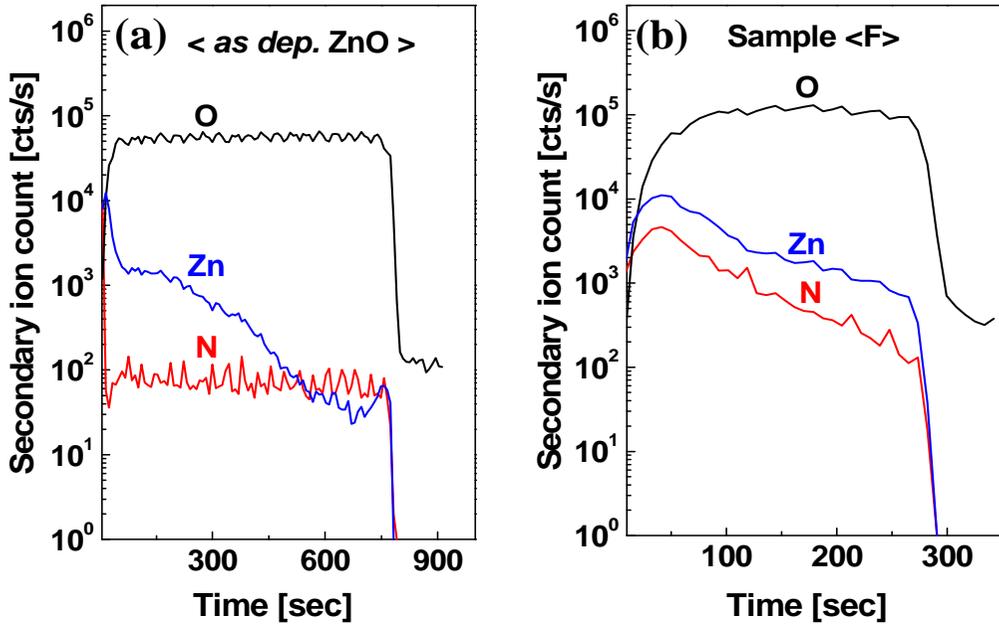


그림 4.13 ZnO 박막의 Zn, O, N 원소에 대한 atomic profile

4.2.1 N 도핑 메커니즘

NH₃ 가스를 질소 소스로 사용하여 N이 도핑된 p형 ZnO를 제작한 다른 그룹의 연구에 의하면, 비록 NH₃ 가스가 ZnO 박막 내에 확산되더라도 NH₃ 가스는 N 원자의 형태로 완전히 분리되지 않는다고 한다[17,18]. 이러한 현상은 질소 소스로써 NH₃ 가스를 사용하여 성장시킨 질소가 도핑된 ZnSe 박막에서 일어나는 현상에 의해 설명될 수 있다. 질소 도핑과정에서 수소 원자는 질소 원자와 함께 결합되어 질소 원자에 의해 생성된 자유 정공을 중성화 시키고 강한 N-H 결합을 형성한다. 이러한 현상을 수소 패시베이션 (passivation) 이라 하고, 질소가 도핑된 ZnSe 박막에서 수소 패시베이션의 보상 메커니즘은 아래와 같다[19] :



이와 같은 현상이 NH₃ 가스를 사용하여 질소를 도핑시킨 ZnO 박막에서도 일어난다[17,18]. 따라서 NH₃ 분위기에서 열처리에 의해 산소공공이 질소 원자로 바로 치환되지 않고 N-H 혼합 분자 형태로 ZnO 박막 내에 결합되어 ZnO 박막 내에 Zn-N-H 결합을 만들게 된다. 이런 경우, 질소는 수소 패시베이션 때문에 전기적으로 활성화 되지 못 한다. 따라서 p형 반전이 일어나지 않고 비저항이 증가하게 되는 것이다. 질소가 억셉터로 활성화되기 위해서는, N-H 결합을 분리 시켜야하고[18], 이것은 후속 열처리에 의해 가능하다[20]. 이 과정은 그림 4.14에 나타내었다. 본 연구에서도 N₂ 분위기에서 800 °C 온도로 활성화 열처리를 수행하였고 그 결과 p형 ZnO를 형성하였다. 결과적으로 p형 ZnO는 활성화 열처리 과정을 통해 질소 억셉터를 활성화 시켜 줌으로써 구현될 수 있다.

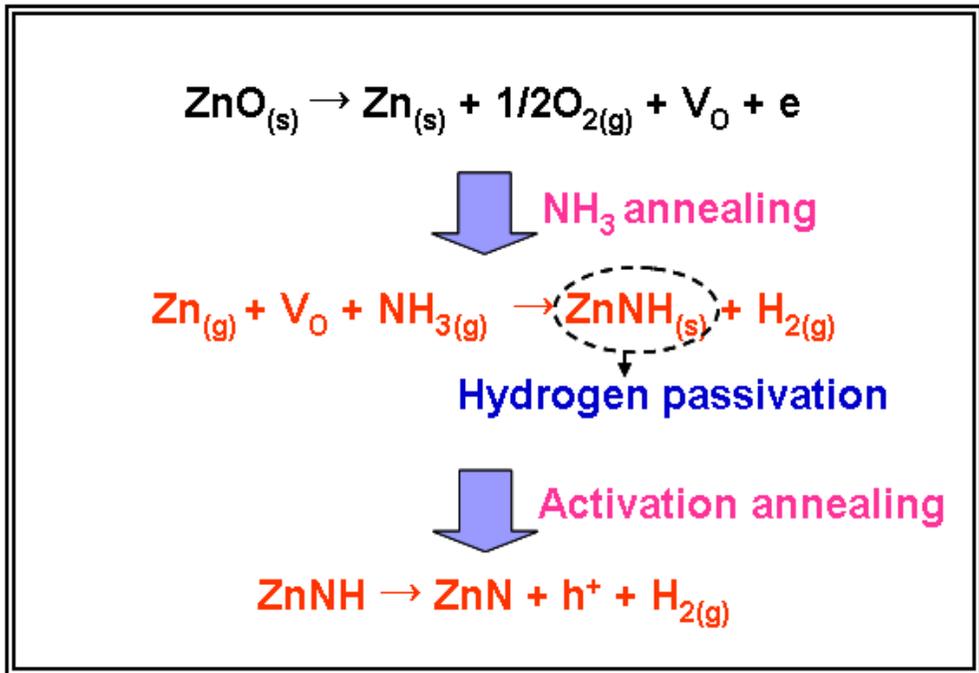


그림 4.14 N 도핑 메커니즘

제 5 장 결 론

본 논문에서는 후속 열처리에 의한 ZnO 박막의 전기적 특성에 대해 연구하였다. 후속 열처리 시 분위기 가스를 조절하여 ZnO 박막내의 산소농도를 조절하였고 박막내의 산소 농도에 따른 ZnO 박막의 전기적 특성을 조사하였다. 또한 NH₃ 가스를 사용한 질소 도핑을 통하여 p형 ZnO 형성을 시도하였다.

본 논문에서 얻어진 결과는 다음과 같다.

1. ZnO 박막내의 산소농도에 따른 전기적 특성 변화

산소농도를 조절하기 위해 N₂와 air 분위기에서 후속 열처리하였고, 각각 분위기에서 후속 열처리에 의해 박막내의 산소농도가 변하였다. 산소 농도에 따른 전기적 특성은 열처리 시간보다는 열처리 분위기에 더 큰 영향을 받았다. *as dep.* ZnO 와 N₂ 분위기에서 열처리된 ZnO 박막은 여전히 산소 결핍을 가졌고 안정적인 n형의 전도도를 보였다. 반면, air 분위기에서 열처리된 ZnO 박막은 산소와 아연의 비율이 거의 같았고 10¹⁶ /cm³ 까지 전자 농도가 감소하였고 비저항이 수십 Ω·cm까지 증가하였다. 또한 전자농도와 접촉비저항의 관계에서 전자농도가 10¹⁸ ~ 10¹⁷ /cm³ 로 감소 될 때, 접촉비저항은 2 ~ 20 Ω·cm 로 갑자기 증가하였다. 위의 결과를 통해, 산소가 포함된 분위기에서 열처리하면 ZnO 박막내의 산소농도를 조절할 수 있고 산소농도의 변화는 박막의 전기적 특성에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

2. NH₃ 분위기에서 후속 열처리에 의한 ZnO 박막의 특성

NH₃ 분위기에서 열처리에 의해 p형 ZnO 박막의 형성에 대해 연구하였다. ZnO 박막의 XRD, PL 측정 결과로부터 NH₃ 분위기에서 열처리에 의해 더 좋은 결정성을 가진 ZnO 박막을 얻을 수 있었고 전자의 농도가 감소하는 것을 확인하였다. 이는 NH₃ 분위기에서 열처리에 의해 질소가

ZnO 박막 내에 결합되었음을 보여준다. NH₃ 분위기에서 열처리하지 전 N₂ 분위기에서 전 열처리 (pre-annealing)가 함께 이루어진 ZnO 박막은 광특성을 향상되었지만, p형으로의 반전은 보이지 않았다. 전도도의 반전이 일어나지 않은 ZnO 박막은 N₂ 분위기에서 800 °C 온도로 활성화 열처리 (activation thermal annealing) 해줌으로써 p형으로 반전되었다. p형 ZnO 박막은 $1.06 \times 10^{16} /\text{cm}^3$ 의 정공농도, $15.8 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 의 이동도, 그리고 $40.18 \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 의 비저항을 보였다. 이러한 변화는 활성화 열처리에 의해 질소와 함께 결합된 수소가 제거되면서 질소가 활성화 되어 엑셉터로 작용한 것으로 보인다. 질소가 도핑된 p형 ZnO 박막의 13 K에서 측정한 PL 스펙트럼에서 3.306 eV 위치에서 피크를 관찰할 수 있었고, 이것은 p형 ZnO의 neutral acceptor bound excitons에 의한 발광과 관련이 있다. 그리고 SIMS 측정을 통해 질소의 함유 여부를 확인하였다. 이러한 결과들은 NH₃ 가스를 사용한 질소 도핑 과정에서 활성화 열처리가 중요한 역할을 하고 p형으로 반전은 열처리 과정을 통해 박막 내에서 엑셉터를 활성화 시켜줌으로써 얻을 수 있다는 것을 보여준다.

참 고 문 헌

제 1 장 서 론

- [1] S. Nakamura, “The Blue Laser Diode” , Springer (1997).
- [2] Y. Ito, K. Kushida, H. Kanda, H. Takeuchi, K. Sugaware, and H. Onozato, *Ferroelectrics*, 134, 325 (1992).
- [3] T. Yamazaki, S. Wada, T. Noma, and T. Suzuki, *Sensors Actuators*, B13-14, 594 (1993).
- [4] W. W. Wenas, A. Yamada, and K. Takahashi, *J. Appl. Phys.*, 70, 7119 (1991).
- [5] H.W. Kim, N. H. Kim, C. Lee, J. Ryu, and N. E. Lee, *J. Korean Phys. Soc.* 44, 14 (2004).
- [6] T. Tatsumi, M. Fujita, N. Kawamoto, M. Sasajima, and Yoshiji Horikoshi, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1.* 43, 2602 (2004).
- [7] C. S. Son, S. M. Kim, Y. H. Kim, S. I. Kim, Y. T. Kim, K. H. Yoon, I. H. Choi, and H. C. Lopez, *J. Korean Phys. Soc.* 45, S685 (2004).
- [8] T. E. Park, D. C. Kim, B. H. Kong, and H. K. Cho, *J. Korean Phys. Soc.* 45, S697 (2004).
- [9] A. Moustaghfir, E. Tomasella, S. Ben Amor, M. Jacquet, J. Cellier, and T. Sauvage, *Surf. Coat. Technol.* 174/175, 193 (2003).
- [10] E. S. Jung, J. Y. Lee, and H. S. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* 47, S480 (2005).
- [11] S. A. Studenikin, M. Cocivera, W. Kellner, and H. Pascher, *J. Lumin.* 91, 223 (2000).
- [12] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, and B. E. Gnade, *J. Appl. Phys.* 79, 7983 (1996).

- [13] S. Choopun, R. D. Vispute, W. Noch, A. Balsamo, R. P. Sharma, T. Venkatesan, A. Iliadis, and D. C. Look, *Appl. Phys.Lett.* 75, 3947 (1999).
- [14] B. J. Lokhande, P. S. Patil, and M. D. Uplane, *Physica B*, 302-303, 59 (2001).
- [15] H. Kims, C. M. Gilmore, J. S. Horwitz, A. Pique, H. Murata, G. P. Kushto, R. Schlaf, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, *Appl. Phys. Lett.*, 76, 259 (2000).
- [16] D. J. Kwak, K. Park, B. S. Kim, S. H. Lee, S. J. Lee, and D. G. Lim, *J. Korean Phys. Soc.*, 45, 206 (2004).
- [17] J. Y. Hwang, C. R. Cho, S. A. Lee, and S. Y. Jeong, *J. Korean Phys. Soc.*, 47, S288 (2005).
- [18] J. L. Zhao, X. M. Li, J. M. Bian, W. D. Yu, and C. Y. Zhang, *J. Crystal Growth*, 208, 495 (2005).
- [19] M. Kasuga and S. Ogawa, *Jan. J. Appl. Phys.*, 22, 794 (1983).
- [20] K. Minegishi, Y. Koiwai, Y. Kikuchi, K. Yano, M. Kasuga, and A. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, L1453 (1997).
- [21] X. L. Guo, H. Tabata, and T. Kawai, *J. Crystal Growth*, 223, 135, (2001).
- [22] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, and G. Cantwell, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 1830 (2002).
- [23] 서효원, 정연식, 최원국, "ZnO 박막을 이용한 광재료 개발 현황", *전기전자 재료학회지*, 17권, 5호, p. 13 (2004).

제 2 장 이 론

- [1] F. C. M Van de Pol, *Ceramic Bulletin*, 69, 1959 (1990).
- [2] A. N. Mariano and R. E. Hanneman, *J. Appl. Phys.*, 34, 384 (1963).
- [3] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner, *Progress in Materials Science* 50, 293 (2005).

- [4] F. A. Kroger, "The Chemistry of Imperfect Crystals" , North-Holland, Amsterdam (1974).
- [5] P. Kasai, Phys. Rev., 130, 989 (1963).
- [6] K. Vangeusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, Appl. Phys. Lett., 68, 403 (1996).
- [7] Y. Sun, P. Xu , C. Shi , F. Xu , H. Pan, and E. Lu , J. Electron Spec & Related Phenomena, 114-116, 1123, (2001).
- [8] C. H. Park, S. B. Zhang, and S. H. Wei, Phys, Rev. B66, 73202 (2002).
- [9] G. Xiong, J. Wilkinson, B. Mischuch, S. 썩드두, K. B. Ucer, and R. T. Williams, Appl. Phys. Lett. 80, 1195 (2002).
- [10] X. Li, Y. Yan, T. A. Gessert, C. L. Perkins, D. Young, C. Dettart, M. Young, and T. J. Coutts, J. Vac. Sci. Technol. A21, 1342 (2003).
- [11] X. Li, Y. Yan, T. A. Gessert, C. Dehart, C. L. Perkins, D. Young, and T. J. Coutts, Electrochem. Solid State Lett. 6, C56 (2003).
- [12] J. Wang, G. Du, B. Zhao, X. Yang, Y. Zhang, Y. Ma, D. Liu, Y. Chang, H. Wang, H. Yang, and S. Yag, J. Cryst. Growth 255, 293 (2003).
- [13] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, and G. Cantwell, Appl. Phys. Lett. 81, 1830 (2002).
- [14] M. Joseph, H. Tabata, and T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys. 38, L1205 (1999).
- [15] M. Joseph, H. Tabata, H. Saeki, K. Ueda, and T. Kawai, Physica B 302-303, 140 (2001).
- [16] X. L. Guo, H. Tabata, and T. Kawai, J. Cryst. Growth 223, 135 (2001).
- [17] X. L. Guo, H. Tabata, and T. Kawai, Opt. Mater. 19, 229 (2002).
- [18] J. Huang, Z. Ye, H. Chen, B. Zhao, and L. Wang, J. Mater. Sci. Lett. 22, 249 (2003).
- [19] J. Lu, Y. Zhang, Z. Ye, L. Wang, B. Zhao, and J. Huang, Mater. Lett. 57, 3311 (2003).

- [20] A. V. Singh, R. M. Mehra, A. Wakahara, and A. Yoshida, *J. Appl. Phys.* 93, 396 (2003).
- [21] Y. Yan, S. B. Zhang, and S. T. Pantelides, *Phys. Rev. Lett.* 86, 5723 (2001).
- [22] K. Minegishi, Y. Koiwai, Y. Kikuchi, K. Yano, M. Kasuga, and A. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36, L1453-L1455 (1997).
- [23] Y. Sato and S. Sato, *Thin Solid Films* 281 -282, 445 (1996).
- [24] M. Futsuhara, K. Yoshioka, and O. Takai, *Thin Solid Films* 317, 322 (1998).
- [25] T. Aoki, Y. Hatanaka, and D. C. Look, *Appl. Phys. Lett.* 76, 3257 (2000).
- [26] K. H. Bang, D. K. Hwang, M. C. Park, Y. D. Ko, I. Yun, and J. M. Myoung, *Appl. Surf. Sci.* 20, 177 (2003).
- [27] K. K. Kim, H. S. Kim, D. K. Hwang, J. H. Lim, and S. J. Park, *Appl. Phys. Lett.* 83, 63 (2003).
- [28] Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong, and H. W. White, *J. Cryst. Growth* 216, 330 (2000).
- [29] Y. R. Ryu, T. S. Lee, and H. W. White, *Appl. Phys. Lett.* 83, 87 (2003).

제 3 장 실 험

- [1] T. R. Albercht, S. Akamine, T. E. Carver, and C. F. Quate, *J. Vac. Sci. Technol*, A8, 3386 (1990).
- [2] H. J. Guntherodt and R. Wiesendanger, *Scanning Tunneling Microscopy 2*, Springer Series in Surface Science (1992).
- [3] J. Schneir and T.H. Mc Waid, *J. Vac. Sci. Technol.* B12(6), 3561 (1994).
- [4] L. Patrone, D. Nelson, V. I. Safarov, M. Sentis, W. Marine, and S. Giorgio, *J. Appl. Phys.* 87(8), 3829 (2000).
- [5] Roger R. Lowe-webb, Hao Lee, Jay B. Ewing, Sandra R. Collins, Weidong Yang, and Peter C. Serel, *J. Appl. Phys.* 83(5), 2815 (1998).

제 4 장 결 과 및 토 론

- [1] S. Bethke, H. Pan, and B. W. Wesseis, *Appl. Phys. Lett.* 5, 138 (1998).
- [2] Y. Chen, D. M. Bagnall, H. J. Koh, K. T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao, *J. Appl. Phys.* 84, 3912 (1998).
- [3] P. Zu, Z. K. Tang, G. J. L. Wang, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *Solid State Commu.* 103, 459 (1997).
- [4] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, M. Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto, and T. Yao, *J. Cryst. Growth*, 184, 605 (1998).
- [5] S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* 84, 2287 (1998).
- [6] Y. Zhang, G. Du, B. Liu, H. C. Zhu, T. Yang, W. Li, D. Liu, and S. Yang, *J. Cryst. Growth*, 262, 456 (2004).
- [7] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, M. Y. Shen, and T. Goto, *Appl. Phys.Lett.* 75, 1038 (1998).
- [8] Y. Nakata, A. B. Hartanto, M. Kawakami, T. Okada, and M. Maeda, *Proc. SPIE*, 4830, 238 (2003).
- [9] S. J. Chen, Y. C. Lin, J. G. Ma, D. X. Zhao, Z. Z. Zhi, Y. M. Lu, J. Y. Zhang, D. Z. Shen, and X. W. Fan, *J. Cryst. Growth*, 240, 467 (2002).
- [10] B. Lin, Z. Fu and Y. Jia, *Appl. Phys.Lett.* 79, 943 (2001).
- [11] J. Y. Lee, H. S. Kim, J. H. Chang, M. Yang, H. S. Ahn, and S. O. Ryu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44, L205 (2005).
- [12] E. S. Jung, J. Y. Lee, and H. S. Kim, *J. Korean Phys. Soc.*, 47, S480 (2005).
- [13] E. Kaminska, A. Piotrowska, J. Kossut, A. Barcz, R. Butkute, W. Dobrowolski, E. Dynowska, R. Jakiela, E. Przewdziecka, R. Lukasiewicz, M.

- Aleszkiewicz, P. Wojnar, and E. Kowalczyk, *Solid State Communications*, 135, 11 (2005).
- [14] A. V. Rodina, M. Stassburg, M. Dworzak, U. Haboek, A. Hoffman, A. Zeuner, H. R. Alves, D. M. Hofmann, and B. K. Meyer, *Phys. Rev. B*, 26, 125206 (2004).
- [15] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, and G. Cantwell, *Appl. Phys. Lett.*, 81, 1830 (2002).
- [16] J. F. Rommeluère, L. Svob, F. Jomard, J. Mimila-Arroyo, A. Lusson, V. Sallet, and Y. Marfaing, *Appl. Phys. Lett.*, 83, 287 (2003).
- [17] K. Minegishi, Y. Koiwai, Y. Kikuchi, K. Yano, M. Kasuga, and A. Shimizu, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, L1453 (1997).
- [18] A. Kamata, H. Mitsuhashi, and H. Fujita, *Appl. Phys. Lett.*, 63, 3353, (1993).
- [19] Z. Z. Ye, J. G. Lu, H. H. Chen, Y. Z. Zhang, L. Wang, B. H. Zhao, and J. Y. Huang, *J. Crystal Growth*, 253, 258 (2003).
- [20] K. I. Ogata, D. Kawaguchi, T. Kera, and S. Fujita, *J. Crystal Growth*, 159, 312 (1996).