

플라즈마 원자층 증착 방법을 이용한 N-doped ZnO 나노박막의 구조적·광학적·전기적 특성

김진환* · 양원연** · 한윤봉*[†]

*전북대학교 반도체·화학공학부

전북 전주시 덕진동 1가 664-14

**경원대학교 응용통계학과

461-701 경기도 성남시 수정구 복정동 산 65

(2011년 1월 17일 접수, 2011년 3월 14일 채택)

Structural, Optical and Electrical Properties of N-doped ZnO Nanofilms by Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition

Jin-Hwan Kim*, Wan-Youn Yang** and Yoon-Bong Hahn*[†]

**School of Semiconductor and Chemical Engineering, College of Engineering, Chonbuk National University, 664-14, 1 Ga,
Duckjin-dong, Duckjin-gu, Jeonju-si, Jeonbuk 561-756, Korea*

***Department of Applied Statistics, Kyungwon University, 65 Bokjung dong, Sujeong gu Seongnam-si, Gyeonggi 461-701, Korea*
(Received 17 January 2011; accepted 14 March 2011)

요 약

플라즈마 원자층증착 방법을 이용하여 질소를 도핑한 산화아연 나노박막을 Si(111) 기판에 제조하였다. $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, O_2 및 N_2 를 사용하여 rf 파워 세기를 50~300 W로 변화시키면서 N-doped ZnO 박막을 제조하였다. 박막의 구조적·광학적·전기적 특성을 각각 XRD, PL, Hall 효과를 측정하여 분석하였다. 플라즈마 rf 파워가 증가함에 따라 ZnO 나노 박막 내의 질소(N) 함유 농도가 높아지고, p형 ZnO의 특성을 보였다.

Abstract – N-doped ZnO nanofilms were prepared by plasma enhanced atomic layer deposition method. $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, O_2 and N_2 were used as Zn, O and N sources, respectively, for N-doped ZnO films under variation of radio frequency (rf) power from 50~300W. Structural, optical and electrical properties of as-grown ZnO films were investigated with X-ray diffraction(XRD), photoluminescence(PL) and Hall-effect measurements, respectively. Nitrogen content and p-type conductivity in ZnO nanofilms increased with the rf power.

Key words: Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition, N-doped ZnO, Structural and Electrical Properties

1. 서 론

산화아연(ZnO)은 차세대 반도체 소재로 흥미와 관심을 받고 있는 물질 중의 하나이다. 질화갈륨(GaN)이나 셀렌화아연(ZnSe)과 같이 직접천이형 wide band gap 반도체 물질로서, 상온에서 3.37 eV의 band gap과 60 meV의 큰 exciton 결합에너지를 가지고 있다[1,2]. 특히 GaN를 대체할 물질로 주목을 받고 있으며, 광전자소자(photoelectronic devices), 발광소자(light-emitting diodes), 레이저 다이오드(laser diodes) 등의 소재로 연구가 진행되고 있다. 뿐만 아니라, 압전 특성을 이용한 압전소자(piezoelectric device) 연구도 활발히 진행되고 있으며[3], 화학 센서[4], 바이오 센서[5], 그리고 태양광전지[6,7] 등의 소재로 관심을 받고 있다. 그러나 ZnO는 다양

한 특성을 가지고 있으면서도 n형 반도체 특성을 가지기 때문에 p형 산화아연을 제조하기 어렵고 나아가 상용화에 걸림돌이 되고 있다. 현재 p형 산화아연(p-ZnO)을 제조하기 위해 질소(N)[8-10], 비소(As)[11], 안티몬(Sb)[12], 리튬(Li)[13] 등을 도펀트로 이용하는 연구가 많이 진행되고 있지만, 재현성과 안정성이 떨어진다는 문제점을 가지고 있다. 그 중 질소를 도펀트로 이용한 p-ZnO 제조는 산소 원자 자리를 원자크기가 비슷한 질소 원자로 대체함으로써 p형 반도체를 만들려 함이다. 산화아연이 관심을 받아온 십여년간 p형 특성을 가진 산화아연이 개발되지 않자, 질소를 도펀트로 이용한 p-ZnO 제조는 불가능하다는 보고서가 제출되기도 했지만[14], 아직도 많은 곳에서 질소를 도펀트로 이용하려는 연구가 계속 진행되고 있으며, 질소 도핑에 성공하여 p-ZnO를 제조했다는 논문이 지속적으로 보고되고 있다. 하지만 여전히 재현성과 안정성이 문제가 되고 있으며, 이를 향상시키기 위하여 두 가지 이상의 도펀트를 이용하는 연구들도 함께 진행 중이지만, 아직 기대할만한 성과를 거

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ybhahn@chonbuk.ac.kr

[‡]이 논문은 전북대학교 김기주 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

두지 못하고 있다.

p-ZnO를 제조하기 위해 다양한 도펀트 도입 연구가 되고 있지만, 그에 못지 않게 다양한 방법으로 질소 도펀트를 도입하려는 연구도 진행 중이다. 대표적인 방법으로는 molecular beam epitaxy(MBE), ion-implantation, magnetron sputtering, pulsed-laser deposition(PLD), solution method, metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD), plasma enhanced atomic layer deposition(PEALD) 등이 있다[15-17]. 본 연구에서는 PEALD법을 이용하여 플라즈마 rf 파워를 변화시키면서 질소원자를 산소원자 자리에 치환함으로써 p-ZnO 나노박막의 제조 가능성을 알아보았다.

2. 실험

본 실험에서는 질소가 도핑된 p-ZnO 나노박막을 제조하기 위하여 플라즈마 원자층증착법을 이용하였다. ZnO를 제조하기 위해 Zn 원료로는 diethyl zinc($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$)를 사용하였고, O의 원료로 O_2 (99.999%) 가스를 사용하였다. 질소(N)를 도펀트로 사용하여 p-ZnO를 제조하기 위해 본 연구에서는 N_2 (99.999%)을 이용하였다. 기존 원자층 증착 방법의 경우 기판의 온도와 원료인 diethyl zinc, 산소의 공급량 및 반응 시간에 따라 결정되지만, PEALD 방법은 rf 파워가 또 하나의 변수가 된다. 플라즈마는 산소 원료가 공급되는 시간에 발생시켰고, 산소와 질소를 혼합하여 플라즈마를 발생시킴으로써 질소 도핑을 하였다.

실험에서 사용된 기판으로는 산화아연의 c-축 방향 격자상수와 가장 유사한 실리콘(111) 기판을 사용하였으며, 기판의 온도는 220 °C로 유지하였다. Zn의 원료인 diethyl zinc는 운반 가스인 질소(65 sccm)와 함께 반응기로 3초간 공급되었으며, 질소 도핑을 위하여 산소(120 sccm)와 질소(60 sccm)를 혼합하여 5초 동안 플라즈마 상태로 공급하였다(Table 1). 플라즈마를 발생시키는 rf 파워세기를 150 W와 300 W 두 단계로 나누어 질소가 포함된 플라즈마로 제조된 산화아연 박막과 질소가 포함되지 않은 플라즈마로 제조된 산화아연 박막의 차이점을 알아보고, 질소를 도펀트로 사용한 p형의 산화아연 제조 가능성에 대해 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

N-doped ZnO 박막을 제조하기 앞서, 산소 플라즈마의 rf 파워를 150 W와 300 W로 하여 산화아연 박막을 제조하고 그 특성을 알아보았다. 플라즈마 원자층 증착 방법을 이용하여 1,000 cycle의 실험을 진행하였고, rf 파워 150 W에서 평균 3.0~3.2 Å/cycle의 두께로 증착되었다. 이러한 결과는 평균 3.25 Å(a-축)으로 알려진 산화아연의 격자상수와 거의 일치한다는 것을 실험적으로 알 수 있었다. 플라즈마 rf 파워가 300 W인 경우도 150 W와 거의 동일하게 한 주기에 약 3.0~3.3 Å로 박막이 증착되었다. 그러나 질소 가스를 혼합하여 플라즈마를 발생시킨 후 박막을 성장시킨 질소가 도핑된 산화

아연 박막의 경우 다른 결과를 나타냈다. 플라즈마 rf 파워가 150 W일 때, 산화아연의 증착속도는 2.8~2.9 Å/cycle이었고, 300 W일 때는 3.6~3.7 Å/cycle이었다. Fig. 1은 위 네 가지 박막(a,b,c,d)의 FE-SEM 사진을 나타낸 것이다. 사이클당 증착된 박막의 두께는 rf 파워와 기체혼합에 따라 영향을 받을 수 있었다. 산소 플라즈마만을 이용하여 제조한 ZnO 박막의 경우(a,b)에는 rf 파워가 증가하여도 이미 산소의 농도가 포화상태이므로 박막의 두께에 큰 영향을 주지 않았다. 그러나 산소와 질소를 혼합한 플라즈마의 경우(c,d) 증착되는 박막 크기는 다른 양상을 보였다. 산소 플라즈마만을 이용한 박막과 비교하여 산소와 질소를 혼합하여 플라즈마를 발생시킨 경우, 저에너지 rf 파워(150 W)의 경우에는 한 주기당 증착되는 산화아연의 두께는 감소하나, 고에너지 rf 파워(300 W)의 경우에는 한 주기당 증착되는 산화아연의 두께는 증가하는 경향을 보였다. 이러한 원인으로서는 저 에너지 rf 파워의 경우 산소 자리를 치환한 질소의 O-N 또는 Zn-N 결합에너지가 약하여 퍼지(purge) 공정을 거치는 중에 질소가 박막에서 제거되기 때문이다. 고 에너지 rf 파워의 경우 질소의 결합에너지가 상대적으로 크고, 질소가 N_2 형태가 아닌 일산화질소(NO)의 형태로 박막에 결합하게 되므로 퍼지 공정

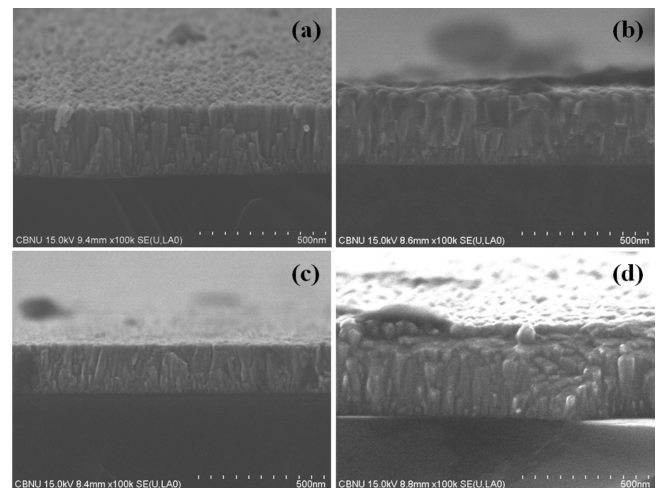


Fig. 1. FESEM images of ZnO nanofilms prepared with (a) O_2 plasma at 150 W, (b) O_2 plasma at 300 W, (c) (O_2+N_2) plasma at 150 W, and (d) (O_2+N_2) plasma at 300 W.

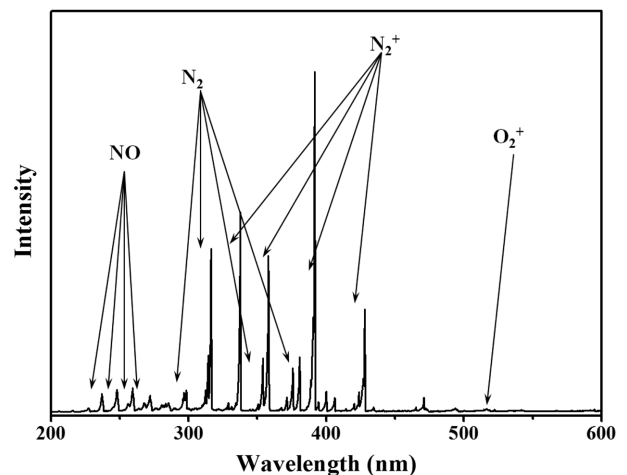


Fig. 2. OES spectra taken from (O_2+N_2) discharges at rf power of 300 W.

Table 1. PEALD condition for ZnO nanofilms

Source Gas	Feed Rate (sccm)	Time (s)
DEZn	65	3
O_2	120	5
N_2	60	5
Purge gas (N_2)	60	5

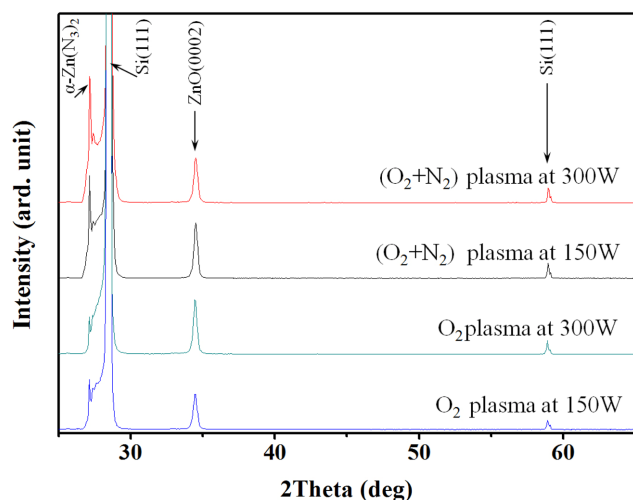


Fig. 3. XRD patterns of ZnO nanofilms on Si(111) at different gas sources and rf powers.

에서도 질소가 제거되지 않게 되며, 그에 따라 산화아연 박막 두께가 증가한다. 질소와 산소 혼합가스에 rf 300 W로 플라즈마를 발생시켰을 경우 생성되는 기체는 N_2 , O_2^+ , N_2^+ , NO로 나타났으며, 이 것은 Optical Emission Spectrometer(OES)분석을 통해 확인하였다(Fig. 2).

위의 네 가지 박막의 구조적 특성을 알아보기 위해 XRD 분석을 하였고, 그 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 먼저 산소 플라즈마를 이용한 산화아연 박막은 Si(111) 피크 외에 ZnO의 c-축 성장 방향인 ZnO(0002) 피크만이 나타났으며, rf 파워가 증가될수록 c-축 방향인 ZnO(0002) 피크의 세기가 증가되는 경향성을 나타냈다. 반면 산소와 질소를 혼합하여 플라즈마를 발생시킨 경우 ZnO c-축 방향 외에 27.2°에서 또 하나의 피크가 존재했다. 이 피크는 α -Zn(N_3)₂로써 아연과 질소가 박막 내에서 결합하고 있음을 나타낸다. 또한 이 피크는 rf 파워가 증가할수록 더욱 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 rf 파워가 증가할수록 ZnO 박막 내 α -Zn(N_3)₂생성이 증가함을 나타낸다.

Fig. 4는 각각의 조건에서 제조된 ZnO 박막의 광학적 특성을 알아보기 위해 측정한 PL 스펙트럼 분석 결과이다. 산화아연은 일

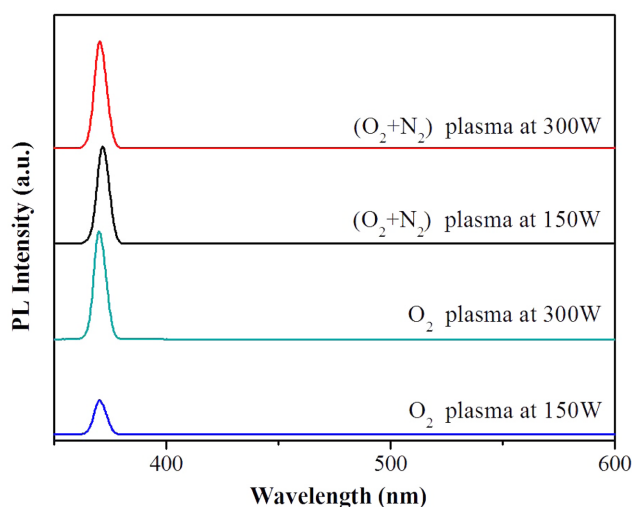


Fig. 4. PL spectra of ZnO nanofilms on Si(111) grown with O_2 and (O_2+N_2) plasmas at 150 and 300 W.

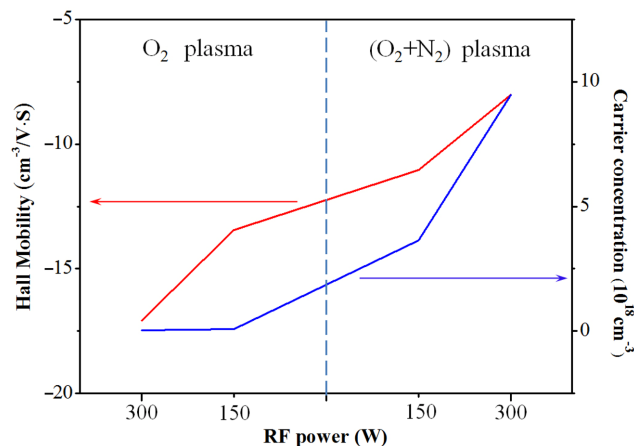


Fig. 5. Hall mobility and carrier concentration of ZnO films with O_2 and (O_2+N_2) plasmas as a function of rf power.

반적으로 378 nm에서 UV 발광 특성을 가지고 있으며, 550 nm에서 결정결합(산소결핍, Zn 결핍, 침입형 Zn 등)에 의한 녹색 발광 특성을 나타낸다. 그러나 본 연구에서 제조된 네 가지 박막에서는 주 발광영역인 378 nm에서 약간 이동된 370 nm에서 UV 발광을 보였고, 결정의 결함으로 생기는 550 nm의 녹색 발광은 관찰되지 않았다. 이러한 XRD 및 PL 스펙트럼 분석 결과로부터 플라즈마 원자층 증착 방법을 이용하여 ZnO 박막의 구조적 결함을 최소화시키면서 결정성과 광학적 특성의 우수한 박막을 만들 수 있음을 알 수 있다.

마지막으로 네 가지 산화아연 박막의 전기적 특성을 알아보기 위하여 Hall 효과 측정 (Hall effect measurements)을 하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 것과 같이 carrier 농도와 이동도(mobility)는 산소와 질소를 혼합하여 플라즈마를 발생시켜 증착한 박막에서 rf 파워의 세기가 증가할수록 증가되는 경향을 나타냈다. 그와 반대로 산소 플라즈마를 이용한 박막의 경우 rf 파워 세기가 증가할수록 박막의 carrier 농도와 hall mobility가 감소하는 경향을 나타냈다. 이러한 결과는 PE-ALD로 N를 도핑할 경우 P형 ZnO 박막 제조의 가능성을 나타내는 것이다.

4. 결 론

플라즈마 원자층 증착 방법을 이용하여 N-doped ZnO 나노 박막을 제조하였다. 산소 플라즈마와 산소와 질소를 혼합한 플라즈마 실험을 비교하였고, XRD, PL 스펙트럼을 통하여 저온에서도 고품위의 산화아연 박막이 제조되었다는 것을 알 수 있었다. 또한 박막 내에 질소가 α -Zn(N_3)₂의 형태로 결합하고 있음을 알 수 있었다. Hall effect measurement 분석을 통하여 산소 플라즈마가 강해질수록 전기적 특성은 n형 거동을 보였고, 산소와 질소가 혼합된 플라즈마가 강해질수록 p형 거동을 보였다.

감 사

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 대학중점연구소 지원사업으로 수행된 연구입니다(2010-0029707).

참고문헌

1. Segawa, Y., Ohtomo, A., Kawasaki, M., Koinuma, H., Tang, Z. K., Yu, P. and Wong, G. K. L., "Growth of ZnO Thin Film by Laser MBE: Lasing of Excitation at Room Temperature," *Phys. Status Solidi b*, **202**, 669(1997).
2. Look, D. C. and Claflin, B., "P-type Doping and Devices Based on ZnO," *Phys. Status Solid b*, **241**, 624(2004).
3. Epurescu, G., Dinescu, G., Moldovan, A., Birjega, R., Dipietrantonio, F., Verona, E., Verardi, P., Nistor, L. C., Ghica, C., Van Tendeloo, C. and Dinescu, M., "p-type ZnO thin Films Grown by RF Plasma Beam Assisted Pulsed Laser Deposition," *Superlattices Microstructures*, **42**, 79(2007).
4. Nanto, H., Morita, T., Habara, H., Kondo, K., Douguchi, Y., Minami, T., "Doping Effect of SnO₂ on Gas Sensing Characteristics of Sputtered ZnO Thin Film Chemical Sensor," *Sensors Actuators b*, **35-36**, 384(1996).
5. Umar, A., Rahman, M. M., Vaseem, M. and Hahn, Y. B., "Ultra-sensitive Cholesterol Biosensor Based on Low-temperature Grown ZnO Nanoparticles," *Electrochem. Commun.*, **11**, 118 (2009).
6. Park, S. G., Tark, S. J., Lee, J. S., Lim, H. J. and Kim, D. H., "Effects of Intrinsic ZnO Buffer Layer Based on P3HT/PCBM Organic Solar Cells with Al-doped ZnO Electrode," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 1020(2009).
7. Lu, L., Li, R., Fan, K. and Peng, T., "Effect of Annealing Condition on the Photoelectrochemical Properties of Dye-sensitized Solar Cells Made with ZnO Nanoparticles," *Sol. Energy*, **84**, 844 (2010).
8. Zhang, C. Y., "The Influence of Post-growth Annealing on Optical and Electrical Properties of p-type ZnO Films," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **10**, 215(2007).
9. Tvarozek, V., Shterava, K., Novotny, I., Kovac, J., Sutta, P., Smanek, R. and Vincze, A., "RF Diode Reactive Sputtering of n-and p-type Zinc Oxide Thin Films," *Vacuum*, **82**, 166(2008).
10. Cao, P., Zhao, D. X., Zhang, J. Y., Shen, D. Z., Lu, Y. M., Yao, B., Li, B. H., Bai, Y. and Fan, X. W., "Optical and Electrical Properties of p-type ZnO Fabricated by NH₃ Plasma Post-treated ZnO Thin Films," *Applied Surface Science*, **254**, 2900(2008).
11. Fan, J. C. and Xie, Z., "Effect of Substrate Temperature on Structural, Electrical and Optical Properties of As-doped ZnO Films," *Materials Science and Engineering b*, **150**, 61(2008).
12. Pan, X. H., Ye, Z. Z., Li, J. S., Gu, X. Q., Zeng, Y. J., He, H. P., Zhu, L., Che, Y., "Fabrication of Sb-doped p-type ZnO thin Films by Pulsed Laser Deposition," *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 5067(2007).
13. Xiao, B., Ye, Z. Z., Zhang, Y. Z., Zeng, Y. J., Zhao, L. P. and Zhao, B. H., "Fabrication of p-type Li-doped ZnO Films by Pulsed Laser Deposition," *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 895(2006).
14. Lyons, J. L., Janotti, A. and Van de Walle C. G., "Why Nitrogen Cannot Lead to p-type Conductivity in ZnO," *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 252105(2009).
15. Vaithianathan, V., Hishita, S., Moon, J. H. and Kim, S. S., "Dependence of Photoluminescence and Electrical Properties with Rapid Thermal Annealing in Nitrogen-implanted ZnO Films," *Thin Solid Films*, **515**, 6927(2007).
16. Chou, S. M., Mon, M. H. and Leu, I. C., "Synthesis of p-type Al-N Codoped ZnO Films Using N₂O as a Reactive Gas by RF Magnetron Sputtering," *Appl. Surf. Sci.*, **225**, 2958(2008).
17. Wang, H., Ho, H. P., Lo, K. C. and Cheah, K. W., "Growth of p-type ZnO Thin-films by (N,Ga) co-doped Using DMHy Dopant," *J. Phys. D-Appl. Phys.*, **40**, 4682(2007).