

Growth of p-ZnO by RF-DC magnetron co-sputtering

Seung Min Kang[†]

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Hanseo University, Seosan 356-706, Korea

(Received October 20, 2004)

(Accepted November 8, 2004)

Abstract p-ZnO films have been grown on (0001)sapphire substrates by RF-DC magnetron co-sputtering. The p-ZnO single crystalline thin films of the thickness about 120 nm were grown successfully. The dopant (Aluminum) was sputtered simultaneously from Al metal target by DC sputtering during rf-magnetron sputtering of ZnO at the substrate temperatures of 400°C and 600°C respectively. The crystallinity and optical properties of as-grown P-ZnO films have been characterized.

Key words p-ZnO, Epitaxial films, RF-DC magnetron co-sputtering

RF-DC magnetron co-sputtering법에 의한 p-ZnO 박막의 성장

강승민[†]

한서대학교 신소재공학과, 서산, 356-706

(2004년 10월 20일 접수)

(2004년 11월 8일 심사완료)

요약 p형 ZnO 에피 박막을 사파이어 기판의 (0001)면 상에 RF-DC magnetron co-sputtering 법으로 성장시켰다. 약 120 nm 두께의 단결정상 박막을 성공적으로 얻어내었다. p형 ZnO를 만들기 위해서 Al 금속 타겟을 이용하여 DC 스퍼터링으로 400°C와 600°C에서 ZnO를 rf magnetron sputtering으로 증착하고, 동시에 Al의 doping을 행하였으며, 성장된 박막의 결정성과 광특성에 대하여 고찰하였다.

1. 서론

현재 발광소자의 근간을 이루고 있는 GaN계 발광 소자에 대한 연구는 고휘도 및 효율, 백색광을 위한 단파장화 등의 문제를 해결하기 위한 노력이 진전되고 있다. 특히, 백색 발광 소자 분야는 전 세계의 조명 시장의 대체를 위하여 소재 및 소자에 대한 연구들이 많이 이루어지고 있는 가운데[1, 2], ZnO의 경우는 자외선의 발광특성이 있어[3, 4], 자외선을 발광하는 소자와 기존의 형광체와의 조합을 통하여 고효율의 백색 발광 조명에 이용될 수 있는 장점이 있다. GaN계를 이용한 청자색형 백색 발광 보다는 자외선을 이용한 백색 발광에 초점을 맞추고 많은 연구가 있어왔으나, p형 ZnO의 경우는 재현성에 어려움이 있어 ZnO 소자의 제조에 장애가 되고 있다[5].

본 연구에서는 Al을 도핑물질로 하여 RF magnetron

sputtering과 DC sputtering을 동시에 사용하는 co-sputtering법을 이용하여, 단결정상의 p형 ZnO 박막을 성장하였으며, 성장된 박막에 대하여 결정성과 광특성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험과정

DC 플라즈마와 RF 플라즈마를 동시에 발생시켜 증착하는 co-sputtering법으로 Al을 doping한 ZnO 박막을 성장하였다. Fig. 1에 스퍼터링 공정을 모식적으로 나타내었다. 성장 압력 $2\sim 5 \times 10^{-3}$ torr, target과 기판간의 거리는 70 mm였으며, RF 출력은 100 W, DC 출력은 200~250 mV에서 조절하였다. 박막의 성장시 직경 3 inch의 copper back-bonded sintered ZnO target(6N)과 Al metal target(6N)을 사용하였으며, 사파이어 기판의 온도는 400°C와 600°C의 조건에서 성장하였다. 산소의 vacancy 형성을 억제하기 위하여 Ar/O₂ gas의 비를 2:1~4:1로 조절하였다. 사파이어 기판은 일반적인 반도체 공정상의 세척 공정을 사용하였다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-41-660-1446

Fax: +82-41-688-4143

E-mail: smkang@hanseo.ac.kr

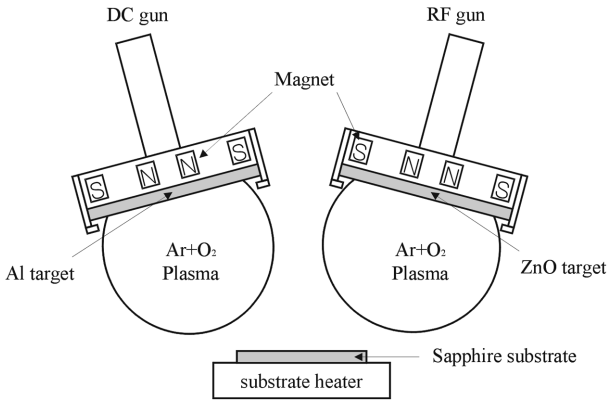


Fig. 1. Schematic diagram of RF-DC magnetron co-sputtering process.

성장된 ZnO 박막을 SEM(Scanning electron microscopy)을 이용하여 성장 거동을 관찰하였고, as-grown 박막을 그대로 PL(Photoluminescence) 분석을 통하여 광특성을 분석하였으며, XRD(X-ray diffraction) 분석과 X-ray rocking curve(FWHM; Full width of half maximum)를 이용하여 결정성을 분석하였고, Hall effect measurement 분석을 행하였다.

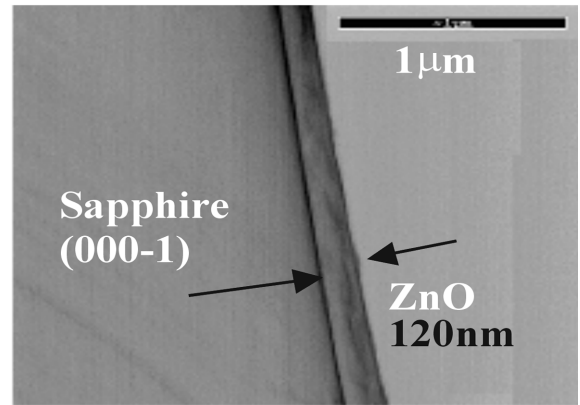
3. 결과 및 고찰

P형 ZnO 박막을 제조하기 위하여 Al을 도핑하였다. 보고된 바에 의하면 Mg을 도핑하는 것을 시도한 바도 있으나, 본 연구에서는 Al을 사용하여 P형을 얻고자 하였다. ZnO는 합성 시 비화학양론적으로 형성되기 쉽기 때문에 박막의 형태로 성장을 할 때에는 ZnO_{1-x} 의 상태로 합성이 되는데, 비어있는 O를 채워주면서 정공을 형성할 수 있도록 $ZnAlO_{1+x}$ 의 형태로 만들어, P형의 전기 전도도를 얻을 수 있도록 하였다[6, 7].

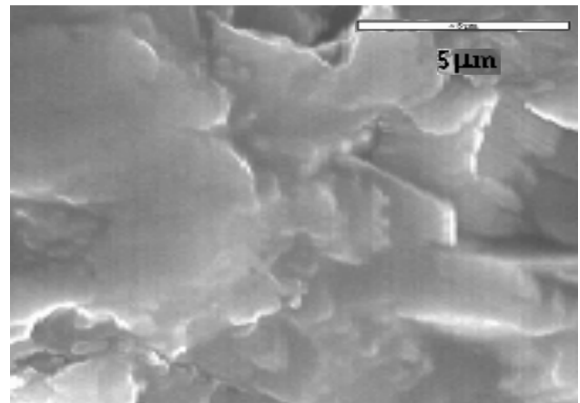
성장된 Al-doped ZnO 박막은 투명한 연한 황색을 띠었으며, undoped ZnO에 비해서는 황색의 농도가 약한 상태였다.

Fig. 2에 성장된 Al-doped ZnO의 SEM 사진을 보였다. Fig. 2(b)의 경우는 기판 온도 400°C에서 (c)의 경우는 기판 온도 600°C에서 성장된 모습을 보인 것이다. Fig. 2(b)의 사진에서 부분적으로 미세하게 관측되는 나선으로 나타나 있는 부분에서는 성장 step이 형성되어 증착된 것으로서 육방정계의 ZnO 결정 구조가 짧고 불규칙적인 step을 형성하면서 성장되는 결정 성장의 특성적 양상이 나타났다.

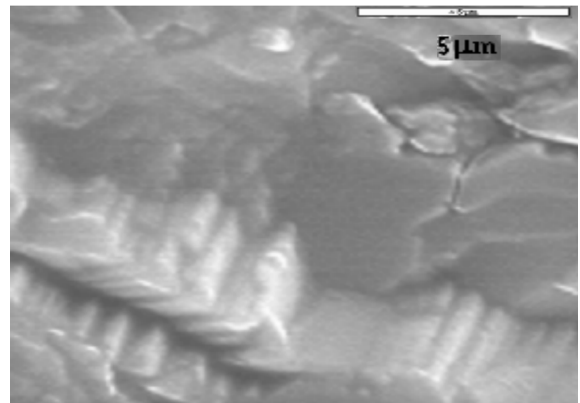
성장된 에피 박막에 대하여 XRD 분석을 행하여 Fig. 3에 나타내었다. 기판의 온도가 600°C일 경우가 ZnO상의 형성이 우세하게 나타남을 알 수 있다. Fig. 3(a)와



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. SEM micrograph of p-ZnO epitaxial films. (a) thickness of 120 nm p-ZnO film, the surface morphology of the film grown at the substrate temperature of (b) 400°C and (c) 600°C.

Fig. 3(b)에서 DC gun의 출력이 220~230 mV를 경계로 하여 Al_2O_3 의 생성이 억제됨을 알 수 있었다. 또한, 기판의 온도가 낮을 경우에는 Fig. 3(c)와 Fig. 3(d)에서와 같이 Al의 plasma 출력이 낮더라도 Al_2O_3 상의 생성이 우세하게 형성됨을 확인할 수 있었다. XRD 분석을 통하여 ZnO상이 생성되는 DC gun의 출력 조건을 최적화할 수 있었으며, 기판의 온도가 600°C일 때가 400°C일

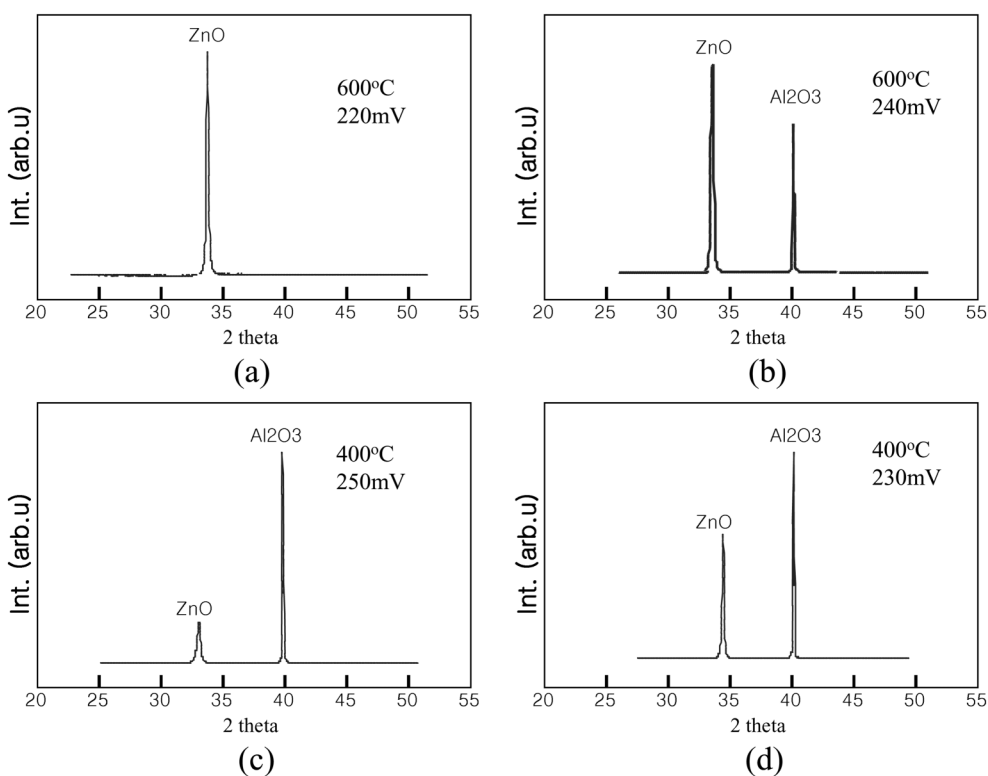


Fig. 3. XRD patterns of p-ZnO films with variation of DC power and substrate temperature.

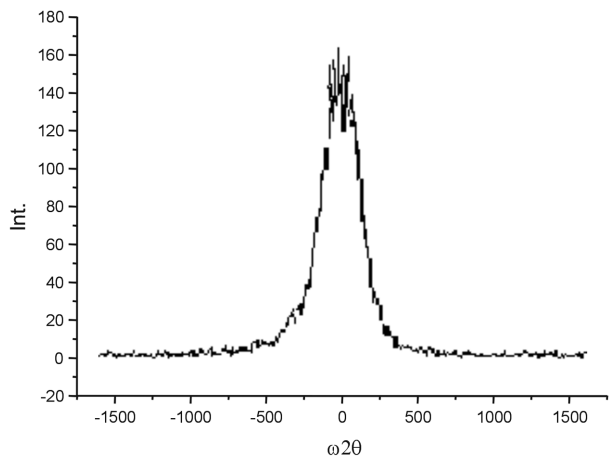


Fig. 4. X-ray rocking curve of grown Al-doped p-ZnO film.

때보다 양호한 ZnO 박막을 얻을 수 있었다.

Fig. 4에 Al이 doping된 ZnO 박막의 X-ray rocking curve를 나타내었다. FWHM 값은 약 400 arcsec로 undoped ZnO의 값(230 arcsec)[8] 보다 큼으로 보아 Al의 doping으로 인해 결정 구조의 주기성에 영향을 준다고 사료된다.

자외선 영역 및 청색 영역에서의 발광특성을 평가하기 위하여 as-grown 박막에 대하여 Photoluminescence 특성을 평가하였다. Fig. 5에 PL 측정된 결과를 나타내었으며, XRD pattern에 나타난 Al₂O₃ peak가 사라짐에 따

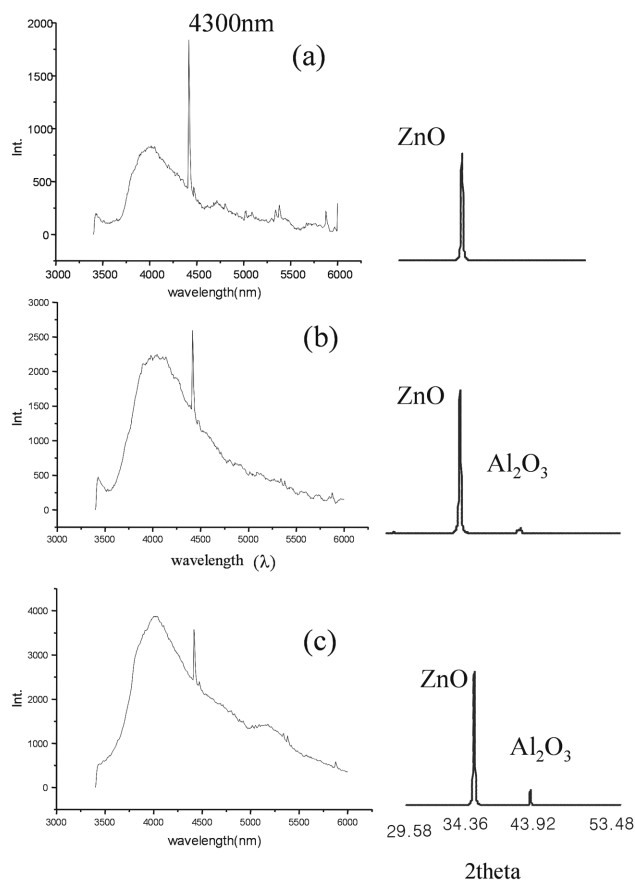


Fig. 5. Photoluminescence spectra of Al-doped ZnO films.

라 뚜렷한 PL 특성 peak가 나타남을 알 수 있었다.

PL pattern에서 특성 peak의 좌측에 broad하게 나타난 부분은 박막의 내부에 형성된 잔류응력에 의한 과도한 strain에 기인된다고 사료된다. 또한, 4300~4400 nm 부근에서 ZnO 박막의 특성 발광 peak가 나타났으며, 청색에 가까운 자외 영역의 발광특성을 나타내주고 있다[9].

As-dep. Al-ZnO film에 대하여 Hall effect measurements 특성을 평가하였다. 400°C에서 성장한 경우 carrier density는 $1.04 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, 600°C의 경우는 $3.59 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 으로 비교적 정공 밀도가 낮은 p형 ZnO 박막을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

Al-doped p-ZnO 에피 박막을 RF-DC magnetron co-sputtering법을 적용하였으며, 기판 온도 600°C에서 비교적 양호한 ZnO의 에피 박막을 제조할 수 있었다. DCXRD 분석에서 FWHM 약 400 arcsec 정도의 박막을 성장하였다. PL 분석을 통하여 Al_2O_3 상이 형성되지 않았을 경우가 특성 peak가 뚜렷하게 나타났으며, Al을 도핑하기 위한 DC gun의 출력을 220~230 mV로 하였을 때, ZnO의 결정상도 우수함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] K. Minegishi and M. Kasuga, "Growth of P-type ZnO crystals", *Material Integration* 12 (1999) 41.
- [2] K. Tamura, A. Ohtomo and M. Kawasaki, "ZnO ultraviolet lasers", *Material Integration* 12 (1999) 9.
- [3] Y.S. Kang, H.Y. Kim and J.Y. Lee, "Effects of hydrogen on the structural and electro-optical properties of zinc oxide thin films", *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 4625.
- [4] O. Agycman, C.N. Xu, W. Shi, X.G. Zheng and M. Suzuki, "Strong ultraviolet and green emissions at room temperature from annealed ZnO thin films", *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) 666.
- [5] G. Xiong, J. Wilkinson, B. Mischuck, S. Tuzemen, K.B. Ucer and R.T. Williams, "Control of p- and n-type conductivity in sputter deposition of undoped ZnO", *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1195.
- [6] K. Minegishi, Y. Koiwai, Y. Kikuchi, K. Yano, M. Kasuga and A. Shimizu, "Growth of p-type zinc oxide films by chemical vapor deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 1453.
- [7] M. Joseph, H. Tabata and T. Kawai, "p-Type electrical conduction in ZnO thin films by Ga and N codoping", *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 1205.
- [8] S.M. Kang, "ZnO film growth on sapphire substrate by RF magnetron sputtering", *J. Kor. Cryst. Growth and Cryst. Tech.* 14 (2004) 215.
- [9] K. Ozaki and M. Gomi, "Strong ultraviolet photoluminescence in polycrystalline ZnO sputtered films", *Jap. Soc. Appl. Phys.* 41 (2002) 5614.