(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
H01L 21/205 (2006.01)
H01L 21/324 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0021343
(43) 공개일자 2007년02월23일

(21) 출원번호 10-2005-0075492
(22) 출원일자 2005년08월18일
심사청구일자 2005년08월18일

(71) 출원인 인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자 이종무
경기 고양시 일산구 일산4동 밤가시마을 912-303
박연규
서울 성북구 보문6가 63번지
박안나
인천 계양구 병방동 119-8 대림에버빌 402호

(74) 대리인 이원희

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) Z n O 박막의 후열처리 공정에서의 분위기 제어방법

(57) 요약

본 발명은 원자층 증착법 및 후열처리 공정을 이용하여 ZnO 박막을 제조하는 방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 원자층 증착법에 의해 증착된 ZnO 박막을 후열처리하는 공정에 있어서, 열처리 분위기 기체 및 열처리 온도를 조절함으로써 ZnO 박막의 결정성, 광학적 특성, 전기적 특성 등이 향상된 ZnO 박막의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 의하면, 종래의 GaN 박막을 대체할 수 있는 원자층 증착법에 의해 증착된 ZnO 박막의 후열처리 공정을 제어함으로써, 우수한 ZnO 박막을 제조할 수 있다. 그리하여, ZnO의 다양한 응용분야 중에서도 발광소자(LED)로서의 응용분야에서 기술우위의 고지를 확보함으로써, 현재 LED 분야를 지배하고 있는 GaN계 LED를 대체하여 거액의 기술료 지불의 부담을 해결하고, 나아가 수출 증대 효과도 기대할 수 있다.

대표도

도 4

특허청구의 범위

청구항 1.

원자층 증착법에 의해 ZnO 박막을 증착하는 단계; 및

상기 증착된 ZnO 박막을 후열처리하는 단계를 포함하는 원자층 증착법 및 후열처리 공정을 이용한 ZnO 박막의 제조방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 후열처리 공정의 분위기는 분위기 기체로서 산소 기체를 사용하는 것을 특징으로 하는 원자층 증착법 및 후열처리 공정을 이용한 ZnO 박막의 제조방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 후열처리 공정은 550~650 ℃의 열처리 온도 범위에서 수행하는 것을 특징으로 하는 원자층 증착법 및 후열처리 공정을 이용한 ZnO 박막의 제조방법.

청구항 4.

제 3항에 있어서, 상기 후열처리 공정의 열처리 온도는 580~620 ℃인 것을 특징으로 하는 원자층 증착법 및 후열처리 공정을 이용한 ZnO 박막의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 원자층 증착법 및 후열처리 공정을 이용하여 ZnO 박막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

최근, Ⅲ 내지 Ⅴ족 또는 Ⅱ 내지 Ⅳ족의 화합물 반도체에 대하여 광소재로 활용하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. Ⅲ 내지 Ⅴ족 화합물 반도체 가운데 특히 질화갈륨(GaN) 계열의 연구가 많이 이루어져 있고, Ⅱ 내지 Ⅳ족 화합물 반도체에서는 GaN과 유사한 특성을 갖는 산화아연(ZnO)에 관한 연구가 많이 이루어져 왔다. 즉, ZnO는 GaN과 동일한 우르짜이트(Wurtzeit) 결정 구조를 가질 뿐만 아니라, 격자 부정합도가 2.2% 정도에 불과하다는 특성을 이용하여 GaN 박막 성장과정에서 사파이어 기판과의 큰 격자 부정합도(16.7%)로 인한 계면에서의 결함 밀도를 줄이려는 목적으로 ZnO를 버퍼층으로 사용하는 연구가 주로 진행되어 왔다. 그러나, ZnO는 상온에서 3.3 eV의 넓은 밴드 갭의 직접 천이형 에너지 밴드갭을 가지고 있어 기존의 자외선/청색 발광 다이오드(LDE) 및 레이저 다이오드(LD) 소자의 재료인 GaN과 유사한 광학적 특성을 가지고 있다. 특히, 상온에서 GaN의 3배나 되는 여기 구속 에너지(exciton binding energy, 약 60 meV)를 갖는 바, 고효율의 발광이 가능하고, 레이저 펌핑에 의한 자발적 발광(stimulated spontaneous emission)시 문턱에너지가 매우 낮다는 좋은 특성을 가지고 있는 것으로 보고되어 있다. 이외에도 ZnO는 음향 광학 소자, 강유전체 메모리, 태양전지, 평면 패널 표시창의 투명 전극, 광(廣)밴드갭 고출력 소자, 가스 센서 등 다양한 응용 분야에 적용될 수 있어 큰 주목을 받고 있다.

이러한 광소자로서의 응용을 위해서는 ZnO의 결정성이 우수해야 하며, 박막 내의 결점이 없는 양질의 박막을 제조하여야 한다. 따라서, 효율적인 소자 제작을 위해서 주로 결정의 격자가 잘 맞는(lattice-matched) 기판에 적층(epitaxy) 막을 성장시켜야 하는데, (001) 배향성을 갖는 알루미나 또는 $ScMgAlO_4$ 기판을 이용하여 분자선 적층법(Molecular Beam Epitaxy)에 의해 성장시키는 방법이 주로 연구되어 왔다. 예를 들면, 미국특허 제6057561호에서는 사파이어 기판에 레이저 분자선 적층법(Laser Molecular Beam Epitaxy)에 의해 c축 배향된 ZnO 박막을 성장시켜 자외선 영역에서 발광하는 다이오드나 광소자의 구성요소로 이용하는 방법을 개시하고 있다.

그러나, 종래 ZnO 박막을 제조하는 경우, 주로 산소 결핍에 의하여 Zn-과잉(Zn-rich) 형태로 형성되어 n형 반도체의 성질을 띠는 비화학양론적 박막으로 성장된다는 보고가 있고, 또한 다른 불순물의 영향으로 PL(photoluminescence)을 이용한 광특성 실험에서 2.4~2.6 eV 근처의 에너지를 갖는 깊은 준위 발광(deep level emission)에 의한 그린-옐로우 피크가 3.37 eV 근처의 에너지를 갖는 자외선 영역에서의 발광(Near Band edge Emission, NBE)에 의한 자외선 피크와 항상 함께 발견되는 결과가 보고되어 있다. 이러한 성분 결함 등에서 오는 깊은 준위 발광 피크는 고순도의 자외선 발광 소자 및 청색 발광 소자의 효율 및 특성에 좋지 않은 영향을 주는 요인으로서 반드시 제거되어야 할 필요가 있다.

한편, 박막 내 결정들의 배향성을 포함하여 ZnO 박막의 상기 특성들은 일반적으로 성장법, 온도, 혹은 산소의 유입량 등에 의해 크게 영향을 받는다고 알려져 왔다. ZnO 박막을 성장시키는 방법으로는 화학 기상 증착법(CVD), 금속 유기 화학 기상 증착법(MOCVD), 분자선 적층법(MBE), 유기 금속 분자선 적층법(MOMBE), 펄스 레이저 증착법(PLD), 스퍼터링법, RF 마그네트론 스퍼터링법, 원자층 증착법(ALD) 등과 같은 여러가지 증착 방법이 보고되어 있다.

이들 중에서, 원자층 증착법은 막 형성에 필요한 원소를 한 번에 한 가지씩 증발시켜 ZnS 박막을 형성하는 원자층 적층법(Atomic Layer Epitaxy) 기술로부터 발전되어 왔다. 원자층 적층법은 1974년 핀란드 및 1977년 미국에서 특허가 등록되었지만 당시에는 큰 관심을 끌지 못하였다. 그러나 이 기술을 사용하여 핀란드의 Lohja사가 ZnS:Mn을 사용하여 미국과 일본의 경쟁사 제품보다 훨씬 뛰어난 대면적의 EL 표시 소자를 1980년대 초에 출시하였고, 이것이 1982년에 Society of Information Display 학회가 수여하는 기술상을 받은 이후에 원자층 적층기술은 고품질의 박막을 형성하는 방법으로 주목을 받기 시작하였다. 이후 적층성장이 아닌 경우도 포함하기 위해 보다 일반적으로 이 기술을 원자층 적층법(ALE)이 아닌 원자층 증착법(ALD)으로 부르게 되었다. 시간당 막 성장 속도가 느리다는 점이 ALD 기술을 실리콘 반도체 공정에 적용하기 어려운 이유였으나, 반도체 소자의 미세화에 따라 얇고 두께를 정밀하게 제어해야 할 메모리용 유전막, 확산 방지막, 게이트 유전막 등의 수요가 많아지게 되어 ALD 기술은 핵심적인 반도체 제조 기술 중의 하나가 되었다.

이러한 원자층 증착법에 의해 증착된 ZnO 박막은 후열처리를 통해 그 결정성이 향상되는 것으로 알려져 있다. 즉, 종래의 문헌에는 후열처리가 ZnO 박막의 결정성, 광학적 특성 등에 미치는 영향이 보고되어 있다(K. Ogata, K. Sakurai, Sz. Fujita, K. Matsushige, J. Crystal growth, **214/215**, 312-315(2000); S.H. Bae, S.Y. Lee, H.Y. Kim, and S. Im, Optical Materials, **17**, 327-330(2001); J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi, and Y. Zhang, J Crystal. Growth, **243**, 151-156(2002); W.G. Han, S.G. Kang, T.W. Kim, D.W. Kim, and W.J. Cho, Appl. Surf. Sci., **245**, 384-390(2005)). 그러나, 열처리 분위기에 따른 ZnO 박막의 특성에 관한 연구 결과는 찾아보기 어려운 실정이다.

이에, 본 발명자들은 GaN계 LED 소자를 대체할 ZnO계 LED 소자의 제조의 기초가 되는 ZnO 박막을 제조함에 있어서, 기존의 증착 방법의 문제점을 보완할 수 있는 ALD법을 이용하여 증착함으로써 결정 품위를 개선하고, 분위기 기체 및 열처리 온도를 제어함으로써 상온에서 깊은 준위 발광을 제거하는 등 ZnO 박막의 결정성, 전기적 및 광학적 특성을 향상시킬 수 있는 공정 제어 방법을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 원자층 증착법 및 후열처리 공정을 이용하여 ZnO 박막을 제조하는 방법을 제공하는 데 있다.

발명의 구성

상기의 목적을 달성하기 위해, 원자층 증착법에 의해 ZnO 박막을 증착하는 단계 및 상기 증착된 ZnO 박막을 후열처리하는 공정을 포함하는 원자층 증착법 및 후열처리 공정을 이용하여 ZnO 박막을 제조하는 방법을 제공한다.

본 발명의 일실시형태에 있어서, 상기 후열처리 공정은 공정의 분위기 기체로서 산소 기체를 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 일실시형태에 있어서, 상기 후열처리 공정은 500~700 ℃의 온도 범위에서 수행하는 것이 바람직하고, 550~650 ℃의 온도 범위에서 수행하는 것이 더욱 바람직하며, 580~620 ℃의 온도 범위에서 수행하는 것이 가장 바람직하다.

이하, 본 발명을 도면을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다.

도 1a는 열처리 전(as-grown) 상태 및 열처리 온도를 600 ℃ 및 1000 ℃로 제어하고, 분위기 기체로서 질소 및 산소를 사용하여 후열처리 공정을 수행한 원자층 증착법을 이용하여 사파이어 기판 위에 증착된 ZnO 박막의 XRD 스펙트럼을 나타내고 있다. 또한, 도 1b는 (002) 피크의 반가폭(full width at half maximum, FWHM)을 질소 및 산소 분위기 하에서 온도의 함수로 나타내고 있다.

결정의 성장 방향은 표면자유에너지에 의해 영향을 크게 받는다. 울자이트(Wurzite) 구조인 ZnO 박막은 (001)면이 가장 낮은 표면 자유에너지를 갖기 때문에, 열처리 전 상태(150 ℃)의 ZnO 박막은 (001)면으로 우선 배향성을 갖는 단결정 성장을 보인다. 그러나, 열처리를 수행하면 (001)면, (101)면, (100)면 방향으로 성장하는 다결정 특성을 나타낸다. 이는 열에너지가 공급되면서 비교적 높은 표면 자유에너지를 갖는 (101)면 및 (100)면 방향으로도 결정 성장이 배향되는 것을 의미한다. 반면, 도 1a에 나타난 바와 같이, (002) 피크의 반가폭은 뚜렷하게 감소하는 경향을 나타내는 데, 이는 열처리로 인해 결정 품위가 향상되는 것을 의미한다.

이러한 결정품위의 향상은 같은 온도에서 질소 분위기 하에서 열처리를 수행하는 것이 산소 분위기 하에서 열처리를 수행하는 것보다 더 바람직한 것으로 나타난다. 이는 산소 분위기 하에서 열처리를 하는 경우 결정립 성장을 방해하는 결정립 영역에서 산소 원자의 편석이 결정 품위에 영향을 주는 결과로 판단된다.

도 2는 열처리 온도 및 분위기 기체에 따른 ZnO 박막의 표면형상의 변화를 나타내고 있다. 깃털 모양의 ZnO 결정형상은 열처리 온도가 증가함에 따라, 원형 또는 육각형 형태로 변화되는 것을 볼 수 있다. 열처리 전 상태의 ZnO 박막의 성장은 가성 성장(spurious growth)으로 볼 수 있다. 그 형상을 살펴보면, 프리즘 모양이거나 가는 바늘 모양이 박막 내부에 파묻혀 있거나 삐져나와 있는 형상이다(도 2 as-grown 참조). 이러한 가성 성장은 다음과 같이 설명될 수 있다. 본 실험에서 사용한 유기 금속 재료인 디에틸아연은 전형적인 전자 결핍(electron deficient) 화합물로서, 디에틸 아연에 존재하는 비어있는 오비탈은 자유 전자쌍을 갖는 산소, 질소, 인, 황 등의 원자를 함유하고 있는 화합물과 반응하여 착물(complex)을 형성하려는 경향이 매우 강하다. 따라서, 열처리 전 상태(150 ℃)에서는 디에틸 아연의 착물 생성으로 인해 도 2와 같은 성장 거동을 보인다. 그러나, 이후 열처리 과정을 통한 온도의 증가는 충분한 열에너지를 공급함으로써, 착물의 분해와 원자의 표면 이동과 같은 재결정 과정을 거치면서 치밀하고 c 축 배향성이 우수한 ZnO 박막으로 성장하게 된다. 특히 700 ℃ 이상의 고온에서 열처리를 할 경우, 착물의 분해가 가능하다는 것은 종래의 보고(C.K. Lau, S.K. Tiku, K.M. Lakin, J. Electrochem. Soc., 127, 1843(1980))와 일치하는 것으로 나타났으나, 열처리 분위기에 따라서는 별다른 차이를 나타내지 않는 것으로 보인다.

도 3의 (a) 및 (b)는 사파이어 기판 위에 원자층 증착법으로 성장시킨 ZnO 박막을 600 ℃, 800 ℃ 및 1000 ℃의 질소 및 산소 분위기 하에서 열처리한 시편에 대한 상온 PL 스펙트럼을 나타내고 있다. 380 nm 근처의 자외선 발광 및 500 nm 근처의 깊은 준위 발광의 2개의 피크가 관찰된다. 자외선 발광 피크에는 여기 발광(excitonic emission) 및 주개-받개 쌍 발광(donor-acceptor pair emission)의 2개의 피크가 관찰된다. 상기 깊은 준위 발광은 피크는 고순도의 자외선 발광 소자 및 청색 발광 소자의 효율 및 특성에 좋지 않은 영향을 주는 요인으로서 반드시 제거되어야할 필요가 있는 발광으로서, 산소 공공과 침입형 Zn에 의해 생성된다. 일반적으로 ZnO 박막 내에 존재하는 산소 공공과 침입형 Zn은 주개 역할을 하나, 질소 분위기에서 열처리를 실시할 경우(도 3의 (a)) 질소 원자들은 받개 역할을 하는 것으로 생각된다. 열처리 온도가 600 ℃에서 800 ℃로 증가함에 따라, 전위나 입계와 같은 결정 결함이 감소하면서 자외선 발광 및 깊은 준위 발광이 모두 증가하게 된다. 그러나, 1000 ℃에서는 Al_2O_3 및 ZnO의 반응 결과 사파이어 기판 및 ZnO 에피층 계면에서 스피넬(spinel)층이 형성되고 결정 성장에 의해 표면이 거칠어짐으로써 두 발광 피크가 모두 감소하게 된다.

산소 분위기 하에서 열처리를 수행하는 경우(도 3의 (b))에도 기본적으로 질소 분위기 하에서와 비슷한 효과가 나타나지만, 800 ℃에서는 자외선 발광이 더 강하게 나타났다. 주개-받개 쌍 발광은 사라지고, 강한 여기 발광만 관찰된다. 또한 열처리 온도가 600 ℃에서 1000 ℃로 증가함에 따라 깊은 준위 발광이 감소한다. 주개-받개 쌍 발광이 사라지고 깊은 준위 발광이 감소한 것은 산소 공공과 침입형 Zn의 밀도가 산소 분위기에서 열처리한 후 감소되며, 이는 주개 역할을 하는 산소 원자 때문이라고 볼 수 있다. 또 다른 원인은 산소 분위기 하에서는 받개 역할을 하는 질소 원자가 없기 때문이다.

도 4는 열처리한 ZnO 박막의 캐리어 농도, 이동도 및 전기저항을 열처리 온도에 따라 나타낸 것이다.

ZnO 박막의 캐리어 농도를 살펴보면 다음과 같다(도 4의 (a) 참조). 잘 알려진 바와 같이, 도핑되지 않은 ZnO 박막은 산소 공공, 침입형 Zn 등으로 인하여 n형 특성을 나타낸다. 도핑되지 않은 열처리 전 상태의 ZnO 박막의 캐리어(전자) 농도는 400 ℃에서 각각 질소와 산소 분위기 하에서 열처리한 경우에 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 캐리어 농도의 감소는 질소 분위기 하에서 열처리시 질소 원자가 받개 역할을 하고, 산소 분위기 하에서 열처리시에는 산소 공공의 제거로 인한 보

상효과에 기인하는 것으로 판단된다. 400 ℃의 낮은 온도에서는 원자 크기 또는 질소와 산소 사이의 원자 균형 때문에 질소 원자가 산소 공공 자리를 채우거나, 다른 산소 원자를 치환하기 어렵기 때문인 것으로 판단된다. 그러나, 600 ℃ 이상의 고온에서는 상대적으로 산소 공공 자리의 점유가 용이하기 때문에 캐리어 농도가 감소된다.

ZnO 박막의 캐리어 이동도를 살펴보면(도 4의 (b) 참조), 700 ℃ 이상의 고온에서는 산소 분위기 하에서 열처리한 시편이 질소 분위기 하에서 열처리한 시편보다 캐리어 이동도가 더 높았다. 산소 분위기 하에서 열처리하는 경우, 산소 공공의 농도가 줄어든다. 반대로 질소 분위기 하에서 열처리하는 경우, 산소 공공이 줄어들고 질소 불순물의 농도가 증가한다. 결론적으로, 이온화된 질소 불순물의 산포(scattering) 영향으로 캐리어 이동도는 감소하게 된다. 그러나, 700 ℃ 이하의 낮은 온도에서는 캐리어 이동도가 감소하며, 더욱더 온도가 낮아질수록 캐리어 이동도는 질소 분위기 하에서보다 산소 분위기 하에서 더 낮은 것으로 나타난다. 퍼플(Popple) 등에 의하면, 침입형 산소는 낮은 온도의 산소 분위기 하에서 열처리하는 경우, 제거된 산소 공공보다 더 생성되는 경향이 있다고 한다. 따라서, 400 ℃의 낮은 온도에서의 낮은 캐리어 이동도는 침입형 산소의 형성에 기인하는 것으로 볼 수 있다.

ZnO 박막의 전기저항을 살펴보면(도 4의 (c) 참조), 600 ℃ 이상의 고온에서는 전기저항이 증가한다. 800 ℃의 산소 분위기 하에서 열처리한 것보다 질소 분위기 하에서 열처리한 ZnO 박막의 전기저항이 더 높은 것은 질소 분위기 하에서 열처리한 시편이 낮은 캐리어 이동도를 나타내는 것과 일치하는 결과를 나타낸다.

이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 더욱 구체적으로 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 내용이 이에 한정되는 것은 아니다.

<실시예> 원자층 증착법에 의한 ZnO 박막의 제조

(001)방향의 사파이어(Al_2O_3) 기판을 사용하여 원자층 증착법에 의한 ZnO 박막을 제조하였다. 사파이어 기판은 아세톤과 메틸알콜로 습식 전처리를 실시한 후반응성 가스인 디에틸아연(DEZn)을 분리된 노즐을 통해 원자층 증착 챔버 내에 번갈아 주입시킨 후 퍼지를 하는 방식으로 박막을 증착하였다. 소스 주입은 운반 기체를 사용하지 않고 밸브를 개폐하는 것만으로 제어하였다. 이때 기판의 온도는 150 ℃, 공정 압력은 0.3~0.5 Torr로 유지하였다. 이를 ZnO 박막 증착 공정의 1 사이클로 하여 반복적으로 실시하였다. 박막을 증착한 후, 400 ℃, 600 ℃, 800 ℃, 1000 ℃에서 각각 질소와 산소 분위기로 열처리를 실시(실시예 1~8)하였다. 하기 표 1에는 실시예 1~8의 열처리 공정 조건을 정리하였다.

[표 1]

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8
열처리 온도(℃)	400	400	600	600	800	800	1000	1000
분위기 기체	N_2	O_2	N_2	O_2	N_2	O_2	N_2	O_2

<실험예1> 열처리 분위기에 따른 결정 품위의 비교 : XRD 측정

질소 분위기 및 산소 분위기 하에서 열처리를 실시한 상기 실시예 1~8에 의해 제조된 ZnO 박막의 결정 품위의 우수성을 비교하기 위해 XRD를 이용하여 (002) 피크의 반가폭을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 2 및 도 1b에 나타내었다.

[표 2]

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	열처리전(as-grown)
반가폭	0.60	0.59	0.51	0.53	0.31	0.35	0.20	0.31	0.72

표 2 및 도 1b에 나타난 바와 같이, 측정된 (002) 피크의 반가폭은 열처리 온도가 높아질수록 뚜렷하게 감소함을 알 수 있다. 또한, 같은 온도에서 열처리를 한 경우에는 질소 분위기보다는 산소 분위기에서 열처리한 경우에 반가폭의 감소가 더 크게 나타나는 것으로 보아 산소 분위기에서 열처리한 경우, ZnO 박막의 결정 품위가 더 우수함을 알 수 있다. 이는 산소 분위기에서 열처리를 한 경우 결정립 성장을 방해하는 결정립 영역에서 산소 원자의 편석이 결정 품위에 영향을 끼친 결과로 추측된다.

<실험예 2> 열처리 분위기가 ZnO 결정 성장 거동에 미치는 영향 : SEM 측정

질소 및 산소 분위기 하에서 열처리 온도를 600 ℃, 800 ℃ 및 1000 ℃로 변화시키면서 SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 ZnO의 결정 형상의 변화를 관찰하고 각 열처리 온도에서의 결정 형상을 도 2에 나타내었다.

도 2에 나타난 바와 같이, 결정 형상은 열처리 온도가 증가함에 따라, 원형 또는 육각형 형태로 바뀌는 경향을 나타냈다. 열처리 전 상태(as-grown)의 ZnO 박막의 형상은 프리즘 형상 또는 가는 바늘 형상이 박막 내부에 파묻혀 있거나 삐져나와 있는 형상이었다. 그러나, 이후 열처리 과정을 통한 온도의 증가로 인해 충분한 열에너지를 공급됨으로써, 치밀하고 c 축 배향성이 우수한 ZnO 박막으로 성장하였다. 분위기 기체의 종류에 상관없이 열처리 분위기에 따라서는 별다른 차이를 나타내지 않는 것을 알 수 있다.

<실험예 3> 열처리 분위기에 따른 광학적 특성의 비교 : PL(photoluminescence) 스펙트럼의 측정

열처리 분위기에 따른 광학적 특성을 비교하기 위해, 상기 실시예들 중 실시예 3~8에 의한 열처리 시편의 상온 PL 스펙트럼을 He-Cd 레이저(exciton wavelength: 325 nm, power: 200 mV)를 사용하여 측정하고, 그 결과를 도 3의 (a) 및 (b)에 나타내었다.

도 3에 나타난 바와 같이, 질소 분위기 하에서 열처리를 실시한 경우, 380 nm 근처의 자외선 발광(UV emission) 피크 및 500 nm 근처의 깊은 준위 발광 피크가 관찰되었다(도 3의 (a)). 상기 자외선 발광 피크는 여기 발광 및 주개-받개 쌍 발광(donor-acceptor pair emission)의 2개의 피크가 관찰되었다. 열처리 온도를 600 ℃에서 800 ℃로 증가시킴에 따라, 상기 피크의 세기가 모두 증가하였다. 그러나, 1000 ℃에서는 자외선 발광 및 깊은 준위 발광의 두 피크가 모두 감소하였다.

산소 분위기 하에서 열처리를 실시한 경우에도 기본적으로 질소 분위기 하에서와 비슷한 경향을 관찰할 수 있었으나, 800 ℃에서의 자외선 발광 피크의 세기가 특별히 강하게 나타나는 것을 볼 수 있다(도 3의 (b)). 또한, 주개-받개 쌍 발광은 사라지고, 강한 여기 발광만 관찰되었다. 나아가, 열처리 온도를 600 ℃에서 1000 ℃로 증가시킴에 따라, 깊은 준위 발광이 감소하는 것으로 관찰되었다. 이로부터, 질소 분위기 하에서 열처리를 하는 것이 산소 분위기 하에서 열처리하는 것보다 효과적임을 알 수 있다.

<실험예 4> 열처리에 따른 ZnO 박막의 캐리어 농도, 이동도 및 전기저항 특성의 측정

실시예 1~8에 의해 제조된 ZnO 박막의 시편을 5 mm × 5 mm의 크기로 절단한 후 PCB 샘플 홀더에 와이어 본딩을 하여 홀 측정장비(HMS-2000)에 의해 캐리어 농도, 이동도 및 전기저항을 측정하였다.

그 결과를 열처리 전 상태의 측정값을 포함하여 도 4에 나타내었다.

도핑되지 않은 ZnO 박막은 산소 공공, 침입형 Zn 등으로 인하여 n형 특성을 나타낸다. 도 4의 (a)에서 나타난 바와 같이, 도핑되지 않은 열처리 전 상태의 ZnO 박막의 캐리어(전자) 농도는 7.95×10^{18} 개/㎤이었으며, 400 ℃로 열처리한 실시예 1 및 2에서는 각각 5.64×10^{18} 개/㎤ 및 2.08×10^{18} 개/㎤로 감소하였다. 이러한 캐리어 농도의 감소 경향은 열처리 온도가 증가할수록 커지는 것으로 나타났다.

도 4의 (b)에 나타난 바와 같이, 캐리어의 이동도는 700 ℃ 부근을 중심으로 질소 분위기와 산소 분위기 하에서 열처리 경향이 바뀌는 것으로 나타났다. 즉, 700 ℃ 이상에서는 산소 분위기 하에서 열처리를 실시한 경우 캐리어 이동도가 더 큰 것으로 관찰되었다. 700 ℃ 이하의 낮은 온도에서는 캐리어 이동도가 감소하며, 더욱더 온도가 낮아질수록 캐리어 이동도는 질소 분위기 하에서보다 산소 분위기 하에서 더 낮은 것으로 나타난다.

도 4의 (c)에 나타난 바와 같이, ZnO 박막의 전기 저항은 600 ℃ 이상의 고온에서 증가하였다. 800 ℃ 의 산소 분위기 하에서 열처리한 것보다 질소 분위기 하에서 열처리한 ZnO 박막의 전기저항이 더 높은 것으로 나타났다. 이는 질소 분위기 하에서 열처리한 시편이 낮은 캐리어 이동도를 나타내는 것에 기인하는 것으로 추측된다.

상기의 실험예의 결과를 종합하면, 질소 분위기 하에서 열처리한 경우보다 산소 분위기 하에서 열처리한 경우에 ZnO 박막의 결정 품위가 더 우수하다는 것을 (002) 피크의 반가폭 측정 결과로부터 알 수 있다. 또한, 800 ℃ 이상에서 치밀하고 우선배향성이 우수한 박막을 얻을 수 있다. 600 ℃ 이상의 고온에서 열처리를 하는 경우 ZnO 박막의 전기저항이 증가하였고, 800 ℃의 질소 분위기 하에서 열처리한 ZnO 박막이 같은 온도의 산소 분위기 하에서 열처리한 ZnO 박막보다 비저항이 더 높은 것으로 나타났다. XRD 및 PL 분석 결과, 후열처리가 원자층 증착법으로 증착한 ZnO 박막의 결정성과 자외선 발광을 향상시킴을 알 수 있다. 800 ℃에서의 PL 스펙트럼을 분석한 결과, 산소 분위기 하에서 열처리를 하는 경우가 질소 분위기 하에서 열처리를 하는 경우보다 자외선 발광이 더 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나, 600 ℃ 이상의 고온에서 열처리를 하는 경우 전기적 특성은 오히려 저하되었다. 결론적으로, 약 600 ℃의 산소 분위기 하에서 열처리를 하는 것이 가장 적합하다는 것을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 의하면 종래의 GaN 박막을 대체할 수 있는 원자층 증착법에 의해 증착된 ZnO 박막의 후열처리 공정을 제어함으로써, 우수한 ZnO 박막을 제조할 수 있다. 그리하여, ZnO의 다양한 응용분야 중에서도 발광소자(LED)로서의 응용분야에서 기술우위의 고지를 확보함으로써, 현재 LED 분야를 지배하고 있는 GaN계 LED를 대체하여 거액의 기술료 지불의 부담을 해결하고, 나아가 수출 증대 효과도 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

도 1a는 본 발명의 일실시형태에 따른 열처리 온도 및 기체 분위기에 의한 ZnO의 XRD 패턴을 나타내고

도 1b는 본 발명의 일실시형태에 따른 열처리 온도 및 기체 분위기에 의한 ZnO의 반가폭의 변화를 나타내고,

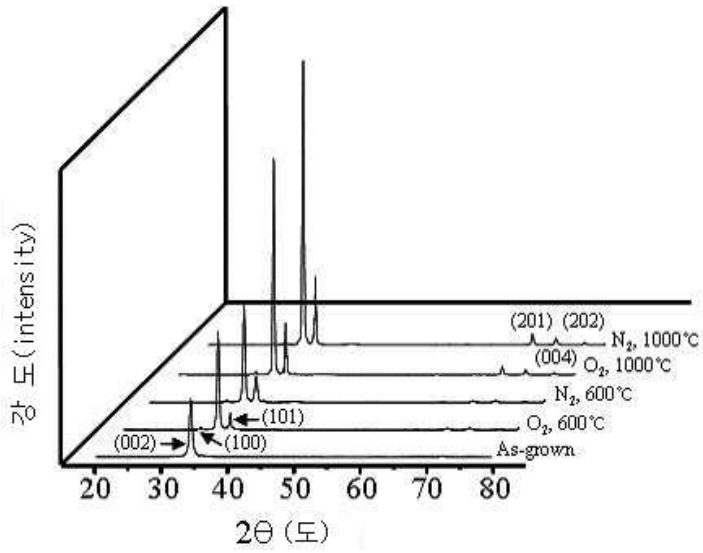
도 2는 본 발명의 일실시형태에 따른 열처리 온도 및 기체 분위기에 의한 ZnO의 표면형상의 변화를 촬영한 사진이고,

도 3은 본 발명의 일실시형태에 따른 열처리 온도 및 기체 분위기에 의한 ZnO의 발광특성을 질소 분위기(a) 및 산소 분위기(b) 하에서 측정한 PL 스펙트럼을 나타내고,

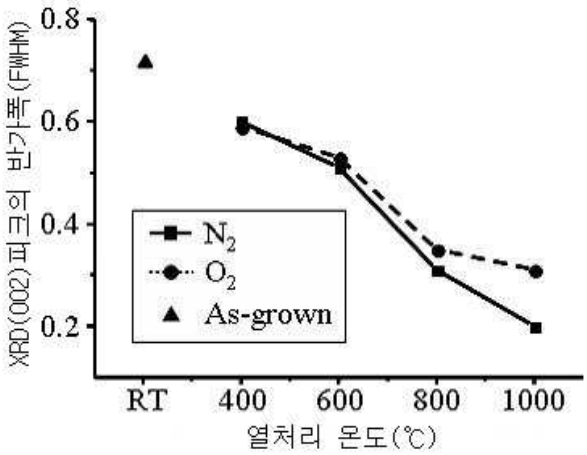
도 4는 본 발명의 일실시형태에 따른 열처리 온도 및 기체 분위기에 의한 ZnO의 전기적 특성에 대해 (a) 캐리어(전자) 농도, (b) 캐리어 이동도 및 (c) 전기저항을 측정하여 나타낸 것이다.

도면

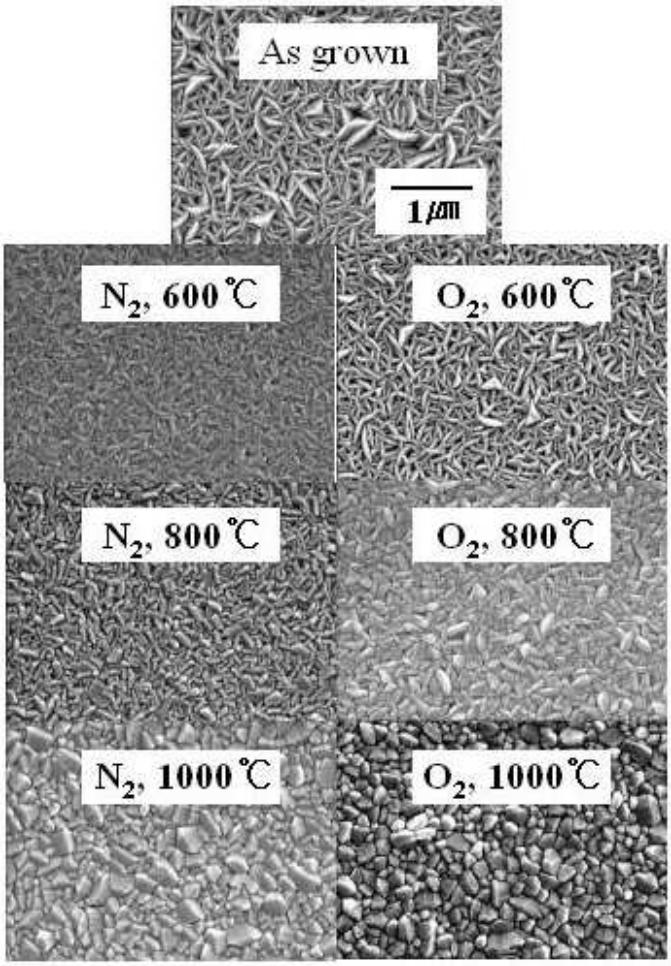
도면1a


강 도(intensity)
(201) (202)
N2, 1000℃
(004)
O2, 1000℃
N2, 600℃
(101)
O2, 600℃
(002)
(100)
As-grown
20 30 40 50 60 70 80
2θ (도)

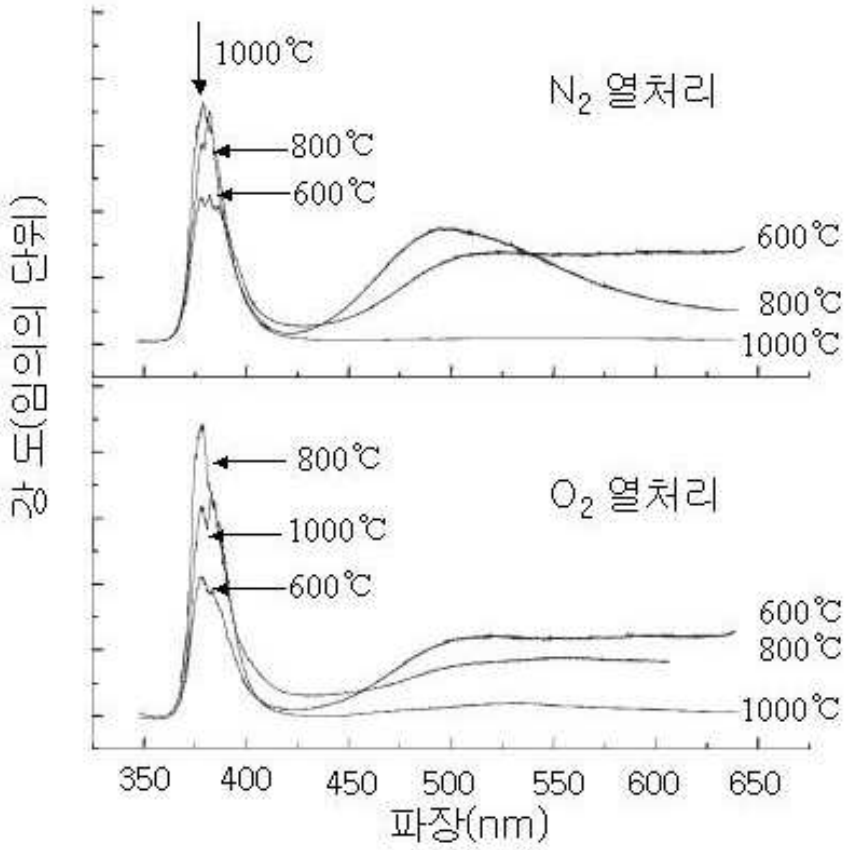
도면1b


XRD(002)피크의 반가폭 (FWHM)
0.8
0.6
0.4
0.2
N2
O2
As-grown
RT 400 600 800 1000
열처리 온도(℃)

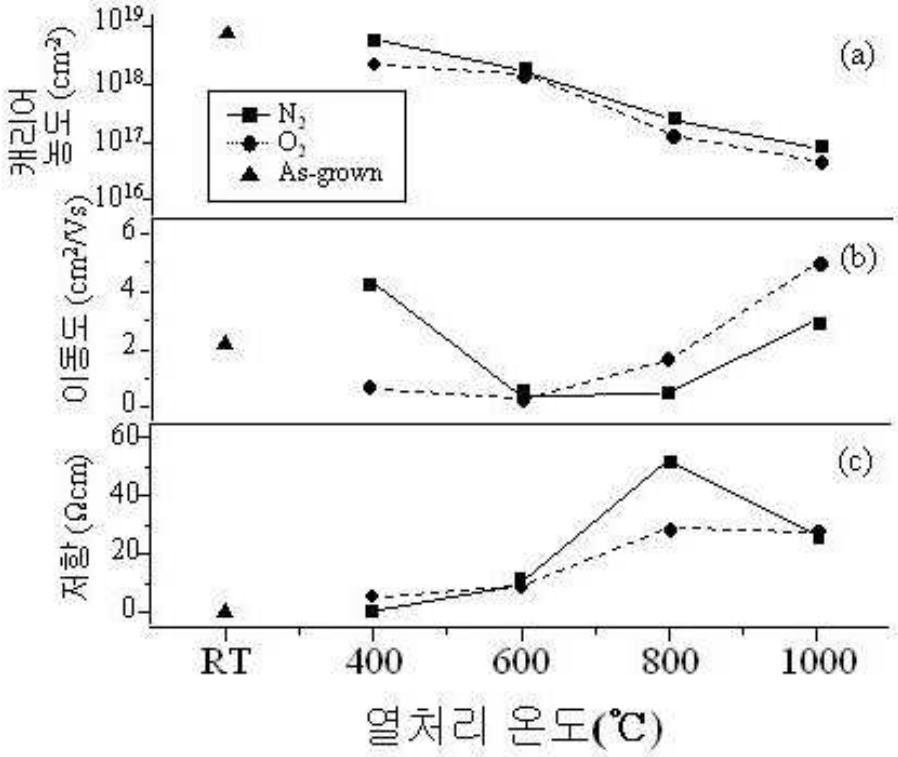
도면2



도면3


1000℃
800℃
600℃
N_2 열처리
600℃
800℃
1000℃
800℃
1000℃
600℃
O_2 열처리
600℃
800℃
1000℃
강 도(임의의 단위)
350
400
450
500
550
600
650
파장(nm)

도면4


캐리어 농도 (cm^{-3})
10^{19}
10^{18}
10^{17}
10^{16}
N_2
O_2
As-grown
(a)
이동도 (cm^2/Vs)
6
4
2
0
(b)
저항 (Ωcm)
60
40
20
0
(c)
RT
400
600
800
1000
열처리 온도(℃)