



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

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

(11) 공개번호 10-2007-0026908  
(43) 공개일자 2007년03월09일

(21) 출원번호 10-2005-0079102  
(22) 출원일자 2005년08월27일  
심사청구일자 2005년08월27일

(71) 출원인 인하대학교 산학협력단  
인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자 이종무  
경기 고양시 일산구 일산4동 밤가시 마을 912-303  
임종민  
서울 마포구 망원1동 485-21

(74) 대리인 이원희

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 원자층 증착법에 의한 p 형 산화아연 박막의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 원자층 증착법에 의한 p 형 산화아연 박막의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 아연 원, 산소 원 및 도펀트 소스를 교대로 공급하여 산화아연 박막을 형성하고, 이를 열처리함으로써 제조되는 원자층 증착법에 의한 p 형 산화아연 박막의 제조 방법에 대한 것으로서, 본 발명에 의한 p 형 산화아연 박막은 광학적, 구조적, 전기적 특성이 우수하여 발광다이오드, 레이저다이오드 등 발광디바이스의 대량 생산을 위한 상업화를 가속화시킬 수 있는 유용한 효과를 제공할 수 있다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

- a) 아연 원을 공급하여 기판 상에 아연 함유 화학종을 증착시키는 단계;
  - b) 산소 원을 공급하여 상기 아연 함유 화학종이 증착된 기판 상에 산소 함유 화학종을 증착시키는 단계;
  - c) 도펀트 소스로서 질소 원을 공급하여 상기 산소 함유 화학종이 증착된 기판 상에 질소 함유 화학종을 도핑시키는 단계;
- 및

d) 산소 분위기 하에서 후열처리하여 홀을 생성하는 단계를 포함하는 원자층 증착법에 의한 p형 산화아연 박막의 제조 방법.

## 청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 산화아연 박막의 증착 단계는:

아연 원을 공급하여 기판 상에 아연 함유 화학종을 증착시키는 단계;

미반응 아연 원 및 반응 부산물을 제거하는 제 1 정화 단계;

산소 원을 공급하여 상기 아연 함유 화학종이 증착된 기판 상에 산소 함유 화학종을 증착시키는 단계;

미반응 산소 원 및 반응 부산물을 제거하는 제 2 정화 단계;

도펀트 소스로서 질소 원을 공급하여 상기 산소 함유 화학종이 증착된 기판 상에 질소 함유 화학종을 도핑시키는 단계; 및

미반응 질소 원 및 반응 부산물을 제거하는 제 3 정화 단계를 포함함을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 p형 산화아연 박막의 제조 방법.

## 청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 산화아연 박막의 증착 단계는:

아연 원을 공급하여 기판 상에 아연 함유 화학종을 증착시키는 단계;

미반응 아연 원 및 반응 부산물을 제거하는 제 1 정화 단계;

도펀트 소스로서 질소 원을 공급하여 상기 아연 함유 화학종이 증착된 기판 상에 질소 함유 화학종을 도핑시키는 단계;

미반응 질소 원 및 반응 부산물을 제거하는 제 2 정화 단계;

산소 원을 공급하여 상기 질소 도핑된 기판 상에 산소 함유 화학종을 증착시키는 단계; 및

미반응 산소 원 및 반응 부산물을 제거하는 제 3 정화 단계를 포함함을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 p형 산화아연 박막의 제조 방법.

## 청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 단계 a) 내지 c)를 1 주기로 하여 목표 두께의 산화아연 막이 형성될 때까지 상기 주기를 반복하는 것을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 p형 산화아연 박막의 제조 방법.

## 청구항 5.

제 1항에 있어서, 상기 아연 원이 디메틸아연인 것임을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 p형 산화아연 박막의 제조 방법.

**청구항 6.**

제 1항에 있어서, 상기 산소 원이 고순도의 물 또는 산소 기체인 것임을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 p형 산화아연 박막의 제조 방법.

**청구항 7.**

제 1항에 있어서, 상기 도펀트 소스는 암모니아인 것임을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 p형 산화아연 박막의 제조 방법.

**청구항 8.**

제 1항에 있어서, 상기 아연 원, 산소 원 및 도펀트 소스가 각각 디메틸아연, 고순도의 물 및 암모니아인 것임을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 p형 산화아연 박막의 제조 방법.

**청구항 9.**

제 1항에 있어서, 상기 기판은 사파이어, 실리콘 또는 유리 기판임을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 p형 산화아연 박막의 제조 방법.

**청구항 10.**

제 1항에 있어서, 상기 기판의 온도는 150℃ 내지 180℃로 유지됨을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 p형 산화아연 박막의 제조 방법.

**청구항 11.**

제 1항에 있어서, 상기 단계 a)의 아연 원의 펄스 시간은 주기 당 0.1 ~ 0.2 초, 상기 단계 c)의 질소 원의 펄스 시간은 주기 당 0.01 ~ 0.1 초 및 상기 단계 e)의 산소 원의 펄스 시간은 주기 당 0.1 ~ 0.3 초 유지됨을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 p형 산화아연 박막의 제조 방법.

**청구항 12.**

제 2항 또는 제 3항에 있어서, 상기 정화 단계는 진공 정화 또는 비활성 기체를 공급하여 정화하는 것을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 p형 산화아연 박막의 제조 방법.

**청구항 13.**

제 1항에 있어서, 상기 후열처리 단계는 800℃ 내지 1,000℃, 바람직하게는 1000℃의 산소 분위기 하에서 1~3 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 원자층 증착법에 의한 p형 산화아연 박막의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

## 발명의 목적

### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 원자층 증착법에 의한 p 형 산화아연 박막의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 아연 원, 산소 원 및 도펀트 소스를 교대로 공급하여 산화아연 박막을 형성하고, 이를 열처리함으로써 제조되는 광학적, 구조적, 전기적 특성이 우수한 p 형 산화아연 박막의 제조 방법에 대한 것이다.

아연 산화물 (Zinc Oxide; ZnO)은 우수한 광학적, 전기적 그리고 압전 특성으로 인해 지난 수십 년 동안 많은 연구가 수행되고 있는 재료로서 표면 음향 소자, 투명 전극 및 광소자 등에 응용 가능성이 크다.

특히, ZnO는 3.37 eV의 넓은 밴드 갭 (band gap)을 갖고 있고, Mg 등의 첨가에 의해 밴드갭을 4 eV까지 변화시킬 수 있기 때문에 자외선 영역의 레이저를 발진할 수 있는 차세대 광소자용 재료로 주목받고 있다.

비록, GaN을 기본으로 하는 III 족 질화물에 대한 광소자 연구가 활발히 진행되어 응용 단계까지 도달하였으나, 대부분의 GaN을 기반으로 하는 질화막은 성장시 1000 °C 이상의 고온이 요구되고 있어 기판 선택에 제약이 있기 때문에 실 공정에서 가장 많이 사용되고 있는 실리콘 기판에서 양질의 에피 박막 성장이 어려운 단점이 있다.

반면, ZnO는 여기자 결합 에너지 (exciton binding energy)가 상온에서 60 meV로 GaN의 28 meV에 비해 상당히 크므로, 상온 및 고온에서 동작할 수 있는 광소자의 효율을 극대화할 수 있다는 장점이 있다. 또한, ZnO는 500 °C 정도의 비교적 낮은 온도에서 양질의 에피 박막 성장이 가능하기 때문에 실리콘 기판 위에서도 GaN에 비해 에피 성장이 용이한 장점이 있어 실용화를 위한 유리한 위치에 있다.

이러한 재료상의 장점으로 인해 1990년대 이후로 고품위의 ZnO 에피 박막을 얻기 위한 많은 연구가 수행되고 있다. ZnO 박막에 대한 초기 연구는 대부분 ITO (Indium-Tin-Oxide)를 대체할 수 있는 투명 전극용 소자로의 응용을 위한 연구가 많이 행해졌고, 증착 공정도 대부분 스퍼터링 공정을 이용하였으며, 발표되는 결정 품질은 상당히 좋지 않았다. 이후 GaN을 기본으로 하는 광소자 연구 개발의 활성화를 계기로 90년대 후반부터 양질의 에피 박막을 얻기 위한 연구가 본격화되었다.

ZnO 기반의 광소자를 실용화하는 데 가장 큰 문제점은 도핑하지 않은 증착 상태 (as-grown)의 ZnO 박막이 n 형 특성을 나타내므로 p 형 ZnO 박막을 제조하기 어렵다는 것이다. Iwata 등은 ZnO 박막 성장 시 질소 첨가를 통해 p 형 박막 제조를 시도하였으나 p 형으로의 전환은 관찰되지 않았다고 보고하고 있고, 현재까지 ZnO의 p 형 도핑은 어려운 실정이다.

레이저 등의 광소자로의 응용을 위해서는 고품위의 단결정이 요구되나, ZnO는 현재까지 벌크 형태의 단결정 제조가 용이하지 않기 때문에 필연적으로 이중 에피 성장을 해야 한다. 그러나, 대부분의 기판 재료 (실리콘, 사파이어 등)와 격자 상수 차이가 크기 때문에 성장된 박막은 많은 결함이 존재하게 되며, 이들은 광 물성 등에 큰 악영향을 미치므로 최소화되어야 한다.

또한, 일반적으로 ZnO 박막은 Zn의 침입형 원자 (interstitial atom)나 산소 공공 (vacancy)에 의해 n 형의 전기전도도를 나타내기 때문에 p 형으로의 도핑이 심각한 문제가 되고 있으며, 광소자 특성에 가장 큰 영향을 주는 재료 자체의 점결함, 격자 불일치로 야기되는 계면 결합, 플라스마 내의 산소 이온 효과 등에 대한 연구는 미진한 상태이다.

아울러, 광학 재료로 사용되는 ZnO 박막은 고품질의 결정성과 균일성을 필요로 한다. 이러한 요구를 충족하기 위하여 분자선 에피택시 (MBE; Molecular Beam Epitaxy), 펄스 레이저 증착법 (PLD; Pulsed Laser Deposition), 화학기상증착법 (CVD; Chemical Vapor Deposition), 유기금속 화학기상 증착법 (MOCVD; Metal Organic CVD), 유기금속 분자선 에피택시 (MOMBE; Metal-Organic Molecular Beam Epitaxy) 및 스퍼터링 (Sputtering) 등이 최근 사용되고 있다. 그 중에서도 MOCVD 방법이 ZnO 박막의 대량 생산을 위해 널리 사용되어 오고 있다.

그러나, 현재까지 원자층 증착법 (ALD; Atomic Layer Deposition)에 의한 ZnO 박막을 제조한 연구는 미미한 실정이다.

원자층 증착 기술(ALD; Atomic Layer Deposition)은 회로선폭이 100 nm 이하인 나노급 반도체의 개발이 본격화되면서, 그 연구가 활발하게 이루어지고 있는 기술이다. ALD는 원자층 단위로 박막을 형성하는 첨단기술로, 뛰어난 균일도의 극박막 증착이 가능하기 때문에 나노급 반도체 제조의 필수적인 증착 기술로 주목받고 있다.

ALD는 자기제한적 성막법으로 반응기체들을 번갈아 공급하여 기판 위에 한 원자 층씩 흡착되도록 하는 기술로 박막두께를 반응기체들의 공급 회수로 조절하여 수 nm의 얇은 두께도 매우 재현성있게 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 넓은 면적에 걸쳐 균일한 증착이 가능하다는 여러 가지 장점을 갖고 있다. 또한, 낮은 증착온도에서도 박막의 특성이 매우 우수하고 높은 단차의 트렌치나 홀 내에서도 거의 100%의 피복율을 보이는 등 장점이 많아, 나노급 반도체 제조에 가장 적합한 증착 기술로 평가되고 있다.

대한민국 공개특허 제2003-11399호(2003.02.11)에는 플라즈마를 이용한 원자층 증착기술 (PEALD; Plasma-Enhanced ALD)이 개시되어 있으며, 대한민국 등록특허 제496265호(2005.06.10)에도 원자층 증착법 (ALD)과 플라즈마 인가 원자층 증착법 (PEALD)을 교대로 실시하면서 박막을 형성하되 실시 비율을 조절하여 박막의 증착 속도, 조밀도 및 이와 관련된 굴절율, 유전상수, 전기저항 등의 물리적 특성을 예측 및 제어할 수 있는 반도체 소자의 박막 형성 및 그 제어 방법 등 다수가 개시되어 있다.

그러나, 현재까지 ALD 법으로 ZnO 박막을 투명전도막으로 사용하기 위해 유리 기판에 붕소 (boron)이 도핑된 n 형의 ZnO 박막을 성장시켰다는 보고가 유일하며, ALD 법에 의해 질소가 도핑된 p 형의 아연 산화물 반도체 박막을 제조한 예는 없다.

이에 본 발명자들은 발광다이오드의 대량생산에 유용한 p 형의 산화아연 박막을 제조하기 위해 예의 연구하던 중, 원자층 증착법에 의해 n 형의 산화아연 박막을 형성한 다음, 이를 열처리하여 홀 농도를 증가시키면 고품위의 광학적, 구조적 및 전기적 특성 등 광발광 특성이 우수한 p 형의 산화아연 박막을 제조할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 증착 두께의 제어가 가능하고 넓은 면적에 걸쳐 균일한 증착이 가능하여 덮임성이 우수할 뿐만 아니라 고품위의 결정성, 전기적 및 광학적 특성이 향상된 원자층 증착법에 의한 p 형 산화아연 박막의 제조 방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

### 발명의 구성

상기의 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, (가) 원자층 증착법에 의해 산화아연 박막을 성장시키는 단계; 및 (나) 산소 분위기 하에서 후열처리를 수행하여 상기 산화아연 박막 내 홀을 생성하는 단계를 포함한다.

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

단계 (가)에서는, 원자층 증착법에 의해 산화아연 박막을 성장시킨다.

본 발명에 따른 산화아연 박막 형성 공정은 화학기상증착 (CVD; Chemical Vapor Deposition) 등의 공정 대신에 엄격한 도핑 농도 제어성을 갖는 단차 피복성이 극히 우수한 원자층 증착법 공정을 적용한 것이다.

상기 원자층 증착법 (ALD; Atomic Layer Deposition)은 반응기에 아연 원 및 산소 원과 같은 반응 기체들을 교대로 분리 공급하여 박막을 증착시키는 방법으로, 본 발명에 따른 산화아연 박막의 성장은 반응기에 아연 원, 산소 원 및 도펀트의 주입순서를 달리하여 기판 상에 아연 함유 화학종, 산소 함유 화학종 및 도펀트를 각각 증착시킴으로써 1 주기가 완료되어 제 1층의 산화아연 박막층이 형성되는 공정으로 진행된다.

이에 따라, 본 발명의 ALD에 따른 p 형 산화아연 박막의 형성 단계는 바람직하게는,

- a) 아연 원을 공급하여 기판 상에 아연 함유 화학종을 증착시키는 단계;
- b) 산소 원을 공급하여 산소 함유 화학종을 증착시키는 단계;
- c) 도펀트 소스로서 질소 원을 공급하여 질소 함유 화학종을 도핑시키는 단계; 및
- d) 산소 분위기 하에서 후열처리하여 홀을 생성하는 단계를 포함할 수 있다.

본 발명에 있어서, 상기 ALD에 따른 산화아연 박막의 증착 단계는 바람직하게는,

a') 반응기에 아연 원을 공급하여 기판 상에 아연 함유 화학종을 증착시키는 단계;

b') 미반응 아연 원 및 반응 부산물을 제거하는 제 1 정화 단계;

c') 반응기에 산소 원을 공급하여 상기 아연 함유 화학종이 증착된 기판 상에 산소 함유 화학종을 증착시키는 단계;

d') 미반응 산소 원 및 반응 부산물을 제거하는 제 2 정화 단계;

e') 반응기에 도펀트로서 질소 원을 공급하여 상기 산소 함유 화학종이 증착된 기판 상에 질소 함유 화학종을 도핑시키는 단계; 및

f') 미반응 질소 원 및 반응 부산물을 제거하는 제 3 정화 단계를 포함할 수 있다.

또한, 선택적으로, 상기 ALD에 따른 산화아연 박막의 증착 단계는:

a'') 아연 원을 공급하여 기판 상에 아연 함유 화학종을 증착시키는 단계;

b'') 미반응 아연 원 및 반응 부산물을 제거하는 제 1 정화 단계;

c'') 도펀트 소스로서 질소 원을 공급하여 상기 아연 함유 화학종이 증착된 기판 상에 질소 함유 화학종을 도핑시키는 단계;

d'') 미반응 질소 원 및 반응 부산물을 제거하는 제 2 정화 단계;

e'') 산소 원을 공급하여 상기 질소 도핑된 기판 상에 산소 함유 화학종을 증착시키는 단계; 및

f'') 미반응 산소 원 및 반응 부산물을 제거하는 제 3 정화 단계를 포함할 수 있다.

상기 각각의 정화 단계에서 세정 가스 (purge gas)가 도입된 후 다시 반응 기체가 도입되면 기판 상에 흡착된 이전 반응물과 반응하여 박막을 형성하게 된다. 이 경우, 원하는 목표 두께의 산화아연 막이 형성될 때까지 상기 a) 내지 c) 단계, 바람직하게는 상기 a') 내지 f') 또는 a'') 내지 f'') 단계를 수회 반복 실시할 수 있다.

**도 1**에 참고적으로 보인 바와 같이, 세 가지 펄스가 하나의 사이클로써 산화아연 박막을 형성한다. 상기 주기 수를 조정하는 것으로 박막 두께를 아주 정밀하게 제어할 수 있으며, 또한 도입 물질의 사이클 수를 조절함으로써 도핑 농도를 아주 정밀하게 제어할 수 있다.

상기 정화 단계에서 잉여의 미반응 기체 및 반응 부산물은 세정 가스 (purge gas)에 의해 제거되고, 상기 세정 가스가 도입된 후 다시 반응 기체가 도입되면 기판 상에 흡착된 이전 반응물과 반응하여 박막을 주기 당 형성하게 된다. 이러한 주기 당 증착되는 층이 제한되면서 표면 반응 제한 (surface reaction limiting) 상태로 박막 증착이 이루어진다.

본 발명에 있어서, 상기 아연 함유 화학종의 소스 (source)인 아연 원은 특히 한정하는 것은 아니나, 바람직하게는 염화아연 ( $\text{ZnCl}_2$ ), 디메틸아연 ( $\text{Me}_2\text{Zn}$ ), 디에틸아연 ( $\text{Et}_2\text{Zn}$ ), 아세트산아연 ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) 등에서 선택될 수 있으며, 보다 바람직하게는 디메틸아연을 사용할 수 있다. 이는 디메틸아연을 아연 원으로 사용함으로써 낮은 녹는점을 갖는 기질을 사용할 수 있어 공정온도를 상대적으로 낮게 유지할 수 있는 장점이 있고, 반응기 부식의 염려가 적으며, 또한 산화아연 단결정면의 성장에 효과적일 수 있기 때문이다.

본 발명에 있어서, 상기 산소 함유 화학종의 소스인 산소 원은 특히 한정하는 것은 아니나, 바람직하게는 고순도의 물 또는 산소 기체를 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 고순도의 물을 사용할 수 있다.

본 발명에 있어서, p 형 산화아연 박막을 제조하기 위한 도펀트 소스로서 질소 함유 화학종인  $N_2O$ ,  $NO_2$  또는 암모니아 ( $NH_3$ )를 사용할 수 있으나, 바람직하게는 암모니아를 1 ~ 10 sccm의 유량으로 주입하여 N이 도핑된 산화아연 박막을 성장시킬 수 있다.

본 발명에 있어서, 가장 바람직하게는 상기 아연 원으로 디메틸아연을, 상기 산소 원으로 물을, 그리고 상기 도펀트 소스로 암모니아를 각각 사용하여 박막 결정의 균일성 및 덮임성이 향상된 산화아연 박막을 얻을 수 있다.

본 발명에 사용되는 기판은 통상적인 것을 사용할 수 있으며, 대표적으로는 사파이어, 실리콘 또는 유리 기판 등을 사용할 수 있다.

본 발명에 있어서, 기판 온도는 상술한 원자층 증착법에 의해 막 특성이 우수하고 계면 문제가 없는 산화아연 박막을 형성하기 위해 유의적으로 설정되어야 한다. 이를 위해 증착 기체의 증기압이 일정하게 유지되어야 하는데, 본 발명에 따른 바람직한 반응기의 압력은 1 내지 10 torr로 적정 유지되어야 한다. 반응기의 압력이 1 torr 보다 낮으면 반응속도가 느려지는 문제점이 생긴다.

상기 압력 범위에서 본 발명에 따른 기판의 유지 온도는 110 °C 내지 220 °C 범위가 바람직하며, 보다 바람직하게는 150 °C 내지 180 °C 범위로 유지함이 바람직하다. 이때, 기판의 유지 온도가 110 °C보다 낮으면 반응에 필요한 에너지의 부족으로 결정성 막이 형성되지 않으며, 220 °C 보다 높은 온도에서는 아연의 과다증착으로 질이 떨어지는 문제점이 있다.

본 발명에 있어서, 상기 흡착되는 이온 원의 주기 당 주입되는 펄스 시간을 조절함으로써 도핑 농도를 아주 정밀하게 제어할 수 있다. 이를 위해 상기 단계 a)의 아연 원의 펄스 시간은 주기 당 0.1 ~ 0.2 초, 상기 단계 c)의 질소 원의 펄스 시간은 주기당 0.01 ~ 0.1 초 및 상기 단계 e)의 산소 원의 펄스 시간은 주기 당 0.1 ~ 0.3 초 동안 유지됨이 바람직하다.

본 발명에 있어서, 상기 미반응 물질 및 반응 부산물은 진공 정화 또는 아르곤 기체를 포함하는 비활성 기체를 공급, 정화시켜 제거될 수 있다.

이후, 단계 (나)에서는, 상술한 바와 같은 a) 내지 c) 단계, 바람직하게는 a') 내지 f') 또는 a'') 내지 f'') 단계를 갖는 사이클을 수회 실시하여 원하는 목표 두께까지 성장시킨 박막을 산소 분위기에서 후열처리하여 주기 당 생성되는  $NH_2$ ,  $NH_3$  등을 포함하는  $NH_x$ 의 수소를 제거하고 질소원자만 남겨 홀을 생성시킴으로써 p 형 산화아연 박막을 형성한다.

본 발명에 있어서, 상기 질소의 농도를 충분히 높이기 위한 바람직한 열처리 온도는 800 °C 내지 1000 °C 이다. 열처리 온도가 800 °C 보다 낮은 경우에는 에너지가 충분하지 않아 p 형의 산화아연 박막 제조에 유의적이지 못하며, 1000 °C 보다 높으면 사파이어 기판에 문제가 발생할 수 있다.

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세히 설명한다.

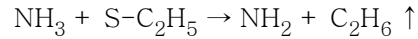
**도 1**은 본 발명의 일 실시예에 따른 주기 당 소스 공급 시퀀스를 나타낸 도면이다. **도 1**을 참조하면, 원자층 증착법에 따른 시퀀스 1 (sequence 1)의 도입 순서는  $DEZn - NH_3 - H_2O$  이며, 시퀀스 2 (sequence 2)의 도입 순서는  $DEZn - H_2O - NH_3$  이다.

**도 2**는 본 발명의 일 실시예에 따른 암모니아 도핑 후 ZnO 박막의 전기적 특성을 나타낸 그래프이다. 이는 실시예의 해당 부분에서 설명한다.

또한, **도 3**은 본 발명의 일 실시예에 따른 암모니아 도핑 및 후열처리에 의한 효과를 나타내는 원자모델의 모식도이다. **도 3**을 참조하면, 산화아연 박막의 전기적 특성을 나타내는 캐리어 농도와 이동도의 변화에 있어서 **도 1**에 보인 시퀀스 1 및 시퀀스 2에 따른 차이점을 **도 3**의 모델로서 설명될 수 있다.

시퀀스 1의 경우 Zn이 증착된 후  $NH_3$ 가 도핑되면 다음 반응식 1과 같이 기판 표면의  $-C_2H_5$ 와 반응하고 흡착된다.

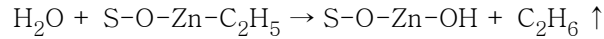
## 반응식 1



여기서, S는 기판 표면 (surface)을 나타낸다.

다음 단계에서,  $\text{H}_2\text{O}$ 가 공급되어 기판 표면의  $-\text{C}_2\text{H}_5$ 와 반응하면 OH가 생성된다.

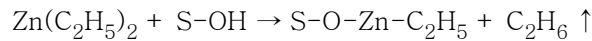
## 반응식 2



도 3의 기판 그림에는 증착상태 (as-grown)의 ZnO 박막에 일반적으로 존재한다고 알려진 산소 공공 (vacancy)이 묘사되어 있으며, 이 공공은 ZnO 박막이 n 형의 특성을 띄게 한다.

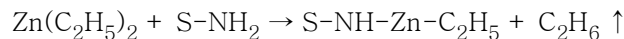
다음 단계에서 DEZn이 공급되어 기판 표면의  $-\text{OH}$ 와 반응하여  $-\text{C}_2\text{H}_5$ 로 종단되어 1 사이클이 완성되고 ZnO 1 분자층이 성장된다.

## 반응식 3



이때,  $-\text{OH}$  사이에 존재하던  $\text{NH}_2$ 는  $\text{NH}$ 로 변화된다.

## 반응식 4



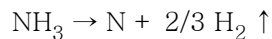
이와 같이, 1 사이클이 진행되면 ZnO 부르짜이트 격자 (wurtzite lattice)의 일부에 산소 대신에 NH가 위치하게 된다. Zn 원자와 결합한 NH 불순물은 질소가 수소에 의해 부동화 (passivation)되었으므로 홀을 생성하지 못한다. 만약, 이 단계에서 열처리 공정이 수행되면 NH의 수소가 제거되고 질소 원자만 남으므로 홀을 생성할 수 있는 억셉터로 작용한다. 그러므로, n 형 ZnO 박막은 ZnO 박막 내의 질소 농도만 충분히 높다면 p 형으로 바뀔 수 있다.

ZnO 박막에서 산소 자리에 위치한 NH 불순물은 as-grown 상태에서는 중성이나 열처리에 의하여 이온화된 억셉터로 바뀌는 것이다. 일반적으로, 캐리어 이동도는 중성의 불순물 보다는 이온화된 불순물에 의해 크게 변화된다. 그러므로, 시퀀스 1으로 성장된 ZnO 박막의 캐리어 이동도는 열처리에 의하여 감소하게 된다.

반면, 시퀀스 2의 모델은 도 3의 오른편에 나타낸 바와 같이 두 가지의 가능성이 있다.

(1) 첫번째 가능성은 도핑된  $\text{NH}_3$ 가 다음 식과 같이 질소와 산소로 분리되는 것이다.

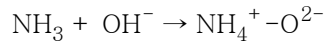
## 반응식 5



질소 원자는 중성의 침입형 원자로서 격자의 틈새 자리 (interstitial site)에 존재하고 수소는 제거된다. 이 질소 원자는 이미 아연 원자와 결합을 이루고 산소 원자를 치환하기는 어려우며 주위에 존재하는 산소 공공 자리에 위치하게 된다. 이 산소 공공은 실제로는 침입형 질소 원자와 상당히 떨어져 있을 확률이 높으므로 산소 공공 자리로 이동하지 못하여 홀을 생성하지 못한다. 그러므로, as-grown 상태의 ZnO 박막은 n 형 반도체의 특성을 나타내며, 열처리에 의하여 충분한 에너지가 공급되면 질소 원자가 산소 공공 위치까지 이동하여 p 형 특성을 나타내게 된다.

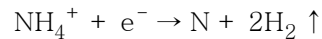
(2) 두 번째 가능성은 도핑된  $\text{NH}_3$ 가 기판 표면의  $-\text{OH}$ 와 반응하여 다음 식과 같이  $\text{NH}_4^+ - \text{O}^{2-}$  결합을 이루는 것이다.

## 반응식 6



그 다음, DEZn 펄스 단계에서는  $\text{NH}_4^+$  자리를 제외하고는 반응식 2와 같은 반응이 이루어진다. 이  $\text{NH}_4^+$  역시 질소 원자가 수소 원자로 부동화되어 있으므로 억셉터로 작용하지 못하며  $\text{NH}_4^+$ 가 아연 위치에 존재하기에는 너무 크므로 주위의  $\text{Zn-C}_2\text{H}_5$  까지도 형성되지 못할 확률이 높다. 이 단계에서 열처리를 받으면  $\text{NH}_4^+$ 는 다음 식과 같이 분해되고 분해된 질소 원자가 주위의 산소 공공 위치로 이동하여 p 형 억셉터로 작용하게 된다.

## 반응식 7



상술한 바와 같은 (1) 및 (2)의 가능성은 모두 질소 불순물이 산소 자리에 이동한 후 열처리 공정을 통하여 이온화된 억셉터가 홀을 발생시킨다. 도 3의 아래쪽 그림을 보면 열처리 후, 기판 내의 산소 공공이 시퀀스 1의 경우는 여전히 존재하고 있으며, 시퀀스 2의 경우에는 충분히 감소한다. 이 차이로 인하여 시퀀스 2의 경우가 시퀀스 1의 경우에 비하여 높은 캐리어 이동도를 나타내는 것이다. 산소 분위기의 열처리에 의하여도 산소 공공의 감소가 발생할 수 있으나, 두 시퀀스에 미치는 영향은 동일할 것으로 보인다.

결론적으로, ALD 사이클에서 p 형 ZnO 박막을 성장시키기 위해서는  $\text{NH}_3$  도핑은  $\text{H}_2\text{O}$  공급 단계의 직전 (DEZn 공급 단계의 직후)에 이루어져야 한다. 그리고, 그 후에 고온의 열처리가 필요하다.

이하, 본 발명을 실시예에 의하여 보다 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명의 최선의 실시형태를 예시하기 위한 것으로 본 발명의 내용이 하기 실시예만으로 한정되거나 제한되지 않음은 물론이다.

## &lt;실시예 1&gt; 질소 도핑된 산화아연 박막의 제조

사파이어(0001) 기판에 질소 도핑된 산화아연 박막을 ALD 법으로 성장시켰다.

도펀트로서  $\text{NH}_3$ 를 사용하였고, 아연과 산소의 공급원으로 캐니스터에서  $10^\circ\text{C}$ 로 유지된 DEZn (Diethylzinc) 및  $\text{H}_2\text{O}$ 가 사용되었고, 1 사이클 당 주입되는 순서를 DEZn -  $\text{NH}_3$  -  $\text{H}_2\text{O}$ 으로 하고 이를 시퀀스 1으로 명명하였다 (도 1 참조). DEZn,  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{O}$ 의 표준 펄스 시간 (pulse time 또는 step time)은 각각 0.15, 0.05, 0.2 초이며, 각 반응 사이의 세정 시간은 2 초씩이었다. 기판의 온도는  $150^\circ\text{C}$ 로 고정되었으며,  $\text{NH}_3$ 의 유량은 1-10 sccm으로 변화되었다. 각 사이클마다 소스들이 순차적으로 주입되고 세정 (purge) 되었으며, 이 사이클을 1000 회씩 반복하여 목표 두께  $\sim 3000 \text{ \AA}$  을 갖는 ZnO 박막을 성장시켰다. 이후, ZnO 시편은  $1000^\circ\text{C}$ , 산소 분위기에서 1 시간 동안 후열처리되었다.

## &lt;실시예 2&gt; 질소 도핑된 산화아연 박막의 제조

1 사이클 당 주입되는 순서를 DEZn -  $\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{NH}_3$ 으로 하고 이를 시퀀스 2로 명명하였다 (도 1 참조). 소스의 도입 순서가 DEZn -  $\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{NH}_3$ 인 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 산화아연 박막을 제조하였다.

## &lt;실시예 3&gt; 질소 도핑된 산화아연 박막의 제조

실시예 2에서  $\text{NH}_3$ 의 펄스 시간이 0.1 초이고, 그 유량이 10 sccm인 점을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 산화아연 박막을 제조하였다.

하기 표 1에 실시예 1 ~ 3의 운전 조건을 정리하였다.

[표 1]

| 시편    | 펄스 시간 (s) |                  |                 | NH <sub>3</sub> 유량<br>(sccm) | 기판 온도<br>(℃) | 시퀀스 no. |
|-------|-----------|------------------|-----------------|------------------------------|--------------|---------|
|       | DEZn      | H <sub>2</sub> O | NH <sub>3</sub> |                              |              |         |
| 실시예 1 | 0.15      | 0.2              | 0.05            | 3                            | 150          | 1       |
| 실시예 2 | 0.15      | 0.2              | 0.05            | 3                            | 150          | 2       |
| 실시예 3 | 0.15      | 0.2              | 0.1             | 10                           | 150          | 2       |

### <실험예 1> 전기적 특성 비교

질소 도핑된 산화아연 박막의 캐리어 농도, 캐리어 이동도 및 전기적 비저항의 전기적 특성을 Hall 측정 장비 (HEM-2000)을 이용하여 측정하고 그 결과를 도 2에 나타내었다. 실시예 1 ~ 3에 따른 세 가지의 시편 모두 증착 상태 (as-grown)에서는 n 형의 특성을 나타내다가 1000 ℃의 산소 열처리 후 p 형의 특성을 나타내었다. 시퀀스 2의 시편은 시퀀스 1의 시편에 비하여 열처리에 의한 캐리어 농도의 변화가 크게 두드러졌다. 이와 같이, ALD 법으로 제작한 p 형 ZnO 박막의 가장 낮은 비저항 값은 17.9 Ωcm 이었으며, 이때 홀 농도는  $1.59 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  이었다.

결과적으로, 암모니아 유량을 3 sccm으로 적용하였을 때 시퀀스 1에 비하여 시퀀스 2의 시편은 as-grown 상태에서 더 높은 n 형 캐리어 농도를 나타내었으며 열처리 후엔 더 높은 p 형 캐리어 농도를 나타내었다. 열처리된 ZnO 시편은 암모니아 유량 3 sccm에 비하여 10 sccm이 적용된 경우에 더 높은 p 형의 캐리어 농도와 더 낮은 이동도를 나타내었다. 열처리에 의한 캐리어 이동도 변화는 시퀀스 1의 경우에는 감소하였으나, 시퀀스 2의 경우는 증가하였다.

캐리어 농도와 이동도는 NH<sub>3</sub>의 펄스 시간과 주입 순서에 크게 의존하였다. 캐리어 이동도는 ALD 공정이 시퀀스 1으로 진행되었을 경우 증착 상태 (as-grown)에서 높았으나 열처리 후에 감소하였고, 시퀀스 2로 진행되었을 경우, as-grown 상태에서 낮았으나 열처리 후에 증가하였다. 시퀀스 1 및 2 두 가지 경우 모두 as-grown 상태에서는 n 형 특성을 나타내었으나 열처리 후 p 형으로 전환되었으며 시퀀스 2는 열처리 후 캐리어 농도가 시퀀스 1 보다 크게 증가하였다.

### 발명의 효과

본 발명에 의한 광학적, 구조적, 전기적 특성이 우수한 양질의 산화아연 반도체 박막의 구현은 산화아연 산화물 반도체를 이용한 발광다이오드 및 레이저다이오드의 대량 생산을 위한 기본적 단계인 양질의 산화아연 박막을 제공함으로써 산화아연 산화물 반도체의 대량 생산을 위한 상업화를 가속화시킬 수 있다. 또한, 후열처리 공정으로 인한 광학적/전기적 특성이 우수한 p 형 산화아연 박막을 구현함으로써 발광다이오드 특성을 향상시킬 수 있다. 아울러, 산화아연에 존재하는 결함을 줄여줄 수 있어 발광다이오드의 효율을 증가시키는 효과가 있다.

### 도면의 간단한 설명

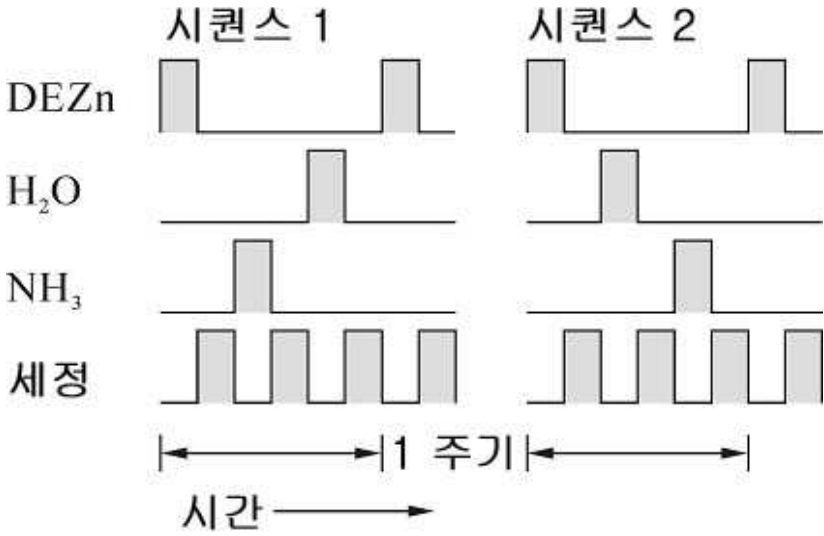
도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 주기 당 소스 공급 시퀀스를 나타낸 도면;

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 암모니아 도핑 후 ZnO 박막의 전기적 특성을 나타낸 그래프; 및

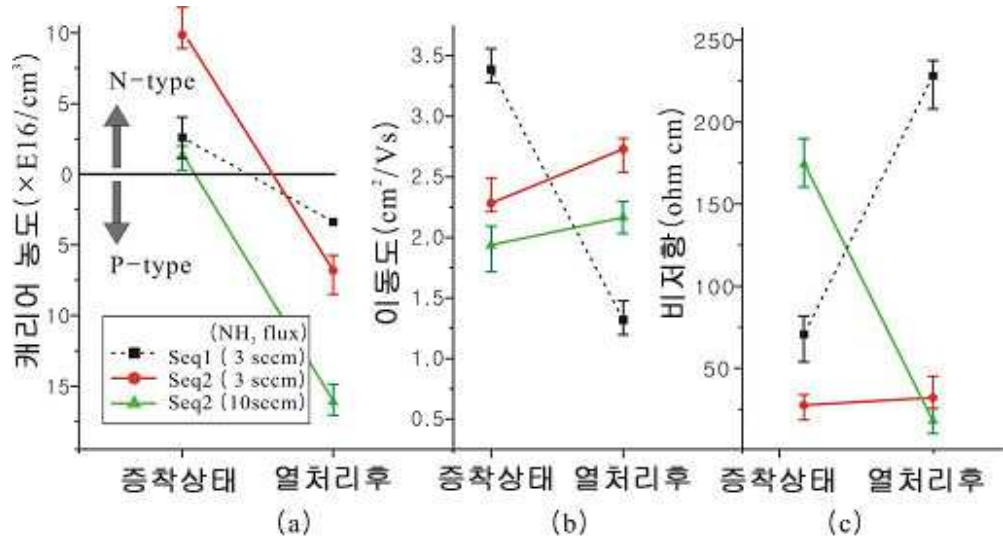
도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 암모니아 도핑 및 후열처리에 의한 효과를 나타내는 원자모델의 모식도.

### 도면

도면1



도면2



도면3

