



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0045115
(43) 공개일자 2013년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 21/20 (2006.01) H01L 21/265 (2006.01)

H01L 21/203 (2006.01) H01L 33/00 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2011-0109591

(22) 출원일자 2011년10월25일

심사청구일자 2011년10월25일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스 내 (서천동, 경희대학교)

(72) 발명자

최석호

경기도 수원시 영통구 영통동 989-2 현대아파트 726-1103

김창오

서울특별시 종로구 종로51가길 38-2 (창신동)

(74) 대리인

이덕록

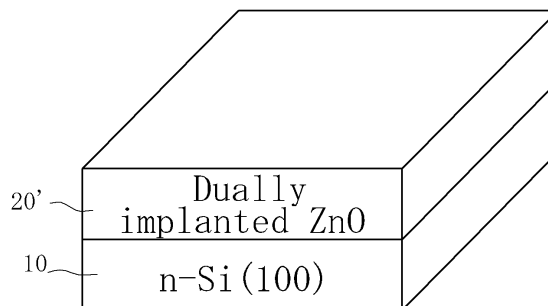
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 O, As 이중 이온주입에 의한 p형 ZnO 박막의 제조방법 및 그 방법으로 제조된 p형 ZnO 박막을 포함하는 다이오드

(57) 요약

본 발명은 O, As 이중 이온주입에 의한 p형 ZnO 박막의 제조방법에 관한 것으로, RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 상온에서 n-Si 기판(10) 위에 ZnO 박막(20)을 증착하는 ZnO 박막 증착공정(S1단계)과; 이온주입기를 사용하여 상기 ZnO 박막(20) 내에 O 이온을 주입하는 O 이온 주입공정(S2단계)과; 상기 O 이온이 주입된 ZnO 박막(20) 내에 As 이온을 주입하는 As 이온 주입공정(S3단계)과; 주입된 이온들의 활성화를 위해 상기 S3단계의 공정을 거친 ZnO 박막(20)을 RTA(Rapid Thermal Annealing)를 사용하여 질소분위기에서 열처리하는 열처리공정(S4단계)로 이루어져 이온 주입기를 사용하여 ZnO 박막 내에 As 이온과 O 이온을 이중으로 주입하고, 이를 RTA 기법을 사용하여 질소분위기에서 열처리하는 단순하고 간편한 방법으로 p형 ZnO 박막을 제조함으로써 단시간에 제조할 수 있으면서 제조에 소요되는 비용을 저감화할 수 있어 경제성이 탁월할 뿐만 아니라 조명용 광원으로써 발광 효율이 뛰어난 LED를 제조할 수 있는 재료로서 홀 측정결과 p형 특성이 우수하여 신뢰성 높은 p형 ZnO 박막을 손쉽게 제공할 수 있는 각별한 장점이 있는 유용한 발명이다.

대표도 - 도3d



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0017373

부처명 교육과학기술부

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 그래핀 기반 융복합 나노구조의 특성 및 소자응용 연구

주관기관 경희대

연구기간 2011.05.01 ~ 2012.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 상온에서 n-Si 기판(10) 위에 ZnO 박막(20)을 증착하는 ZnO 박막 증착 공정(S1단계)과; 이온주입기를 사용하여 상기 ZnO 박막(20) 내에 O 이온을 주입하는 O 이온 주입공정(S2단계)과; 상기 O 이온이 주입된 ZnO 박막(20) 내에 As 이온을 주입하는 As 이온 주입공정(S3단계)과; 주입된 이온들의 활성화를 위해 상기 S3단계의 공정을 거친 ZnO 박막(20)을 RTA(Rapid Thermal Annealing)를 사용하여 질소분위기에서 열처리하는 열처리공정(S4단계)로 이루어지는 것을 특징으로 하는 O, As 이중 이온주입에 의한 p형 ZnO 박막의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 ZnO 박막 증착공정(S1단계)에서 증착되는 ZnO 박막(20)의 두께는 80 ~ 120nm 인 것을 특징으로 하는 O, As 이중 이온주입에 의한 p형 ZnO 박막의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 O 이온 주입공정(S2단계)에서 O 이온의 주입에너지는 25 ~ 35eV, 주입량은 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 인 것을 특징으로 하는 O, As 이중 이온주입에 의한 p형 ZnO 박막의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 Au 이온 주입공정(S3단계)에서 As 이온의 주입에너지는 90 ~ 110eV, 주입량은 $1 \times 10^{14} \sim 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 인 것을 특징으로 하는 O, As 이중 이온주입에 의한 p형 ZnO 박막의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 열처리공정(S4단계)에서의 열처리는 질소분위기에서 750 ~ 850℃의 온도로 15 ~ 25분 간 실시하는 것을 특징으로 하는 O, As 이중 이온주입에 의한 p형 ZnO 박막의 제조방법.

청구항 6

n-Si 기판(10)과; 상기 n-Si 기판(10) 상에 적층되는 O, As 이중 이온 주입된 ZnO 박막(20')과; 상기 O, As 이중 이온 주입된 ZnO 박막(20')의 바깥면에 새도우 마스크(shadow mask)를 사용하여 일정한 간격으로 Al를 증착하여 형성한 다수의 Al 전극(30') 및; 상기 n-Si 기판(10)의 바깥면 전체에 Ag를 증착하여 형성한 Ag 전극(50)으로 구성된 O, As 이중 이온주입에 의한 p형 ZnO 박막의 제조방법으로 제조된 p형 ZnO 박막을 포함하는 다이오드.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 ZnO 반도체 박막을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 이온 주입기를 사용하여 ZnO 박막 내에 As 이온과 O 이온을 이중으로 주입하고, 이를 RTA 기법을 사용하여 질소분위기에서 열처리하는 단순하고 간편한 방법으로 p형 ZnO 박막을 제조하는 O, As 이중 이온주입에 의한 p형 ZnO 박막의 제조방법 및 그 방법으로 제조된 p형 ZnO 박막을 포함하는 다이오드에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 1962년에 최초로 가시광선 LED가 개발된 후 적색 LED와 녹색 LED가 차례대로 개발되고, 90년대 중반 이후 청색 LED가 개발되면서 총천연색의 구현이 가능하게 되었고 전 세계적으로 LED의 연구개발 및 활용에 대한 노력으로 현재는 LED가 대형 천연색 전광판, 교통 신호등, 자동차 계기판 및 라이트, 디스플레이 백라이트 등 모든 분야에서 다양한 용도로 사용되고 있으며 특히 백색광원으로서는 청색 및 자외선 LED에 기반을 둔 백색 LED에 대해 국내·외에서 많은 연구가 진행되고 있으며 양산까지 되고 있어 조명용 광원까지 그 활용 범위를 넓히고 있다.

- [0003] 이러한 LED를 구성하는 데 있어 핵심이 되는 소재는 현재 GaN 기반 재료이다. 특히 LED의 최대 활용 목표인 고효율의 조명원 광원 개발에 있어 매우 중요한 역할을 수행하는 GaN를 기반으로 하는 청색 GaN LED에 대한 연구가 전 세계 학계와 산업계에서 활발하게 연구를 수행하고 있다.
- [0004] 이러한 GaN 기반 LED에 대해 현재 일본의 Nichia, Toyoda Gosei, Sony, 미국의 Cree, Lumileds, 유럽의 Osram, Siemens, 한국의 Samsung, LG 등 세계 유수의 기업들이 고효율과 열 안정성에 대해 심도있는 연구를 진행하고 있으며 제품의 고품질화에도 만전을 기하고 있다. 하지만 GaN를 기반으로 하는 LED의 경우 저온 완충층의 사용에 의한 고품질 박막 성장의 어려움, Mg 도핑 후 열처리로 인해 p-GaN 박막을 형성할 수 있지만 고농도의 p형 도핑의 어려움, p-GaN 박막 성장 시 사용되는 분위기 가스인 암모니아의 수소가 p형 도펀트(dopant)인 Mg와 결합하여 전기적으로 절연 특성을 보이는 Mg-H 결합체를 형성하여 낮은 실효 캐리어 농도와 높은 표면 저항 값을 갖게 되어 양질의 Ohmic 접촉의 형성을 어렵게 하여 p형 전극 특성이 LED의 특성을 크게 좌우하게 되는 문제, 고휘도 LED 제작을 위한 소자 구조인 이중이종접합(double heterojunction)구조에서 활성층으로 사용되는 InGaN 박막 제작에 있어서 In의 증기압이 Ga의 증기압에 비해 상대적으로 높아 양을 균일하게 조성시키기 어렵고 In의 조성비가 증가함에 따라 활성층의 결정성이 떨어지고 그로 인해 발광 효율이 저하되는 문제점, 양질의 박막을 성장시키기 위해 고가 장비인 유기금속화학 기상증착 장비를 사용함에 따른 고비용의 문제점들과 핵심 기술 및 특허(특히 청색 LED와 노란색 형광체를 사용한 백색 LED와 관련된 원천 특허는 Nichia가 독점)를 이미 외국 회사나 대학이 소유하고 있어 후발 연구자들의 기술 종속을 피하기가 어려운 상황이다.
- [0005] 이러한 갈륨나이트라이드(GaN) 물질과 견주될 만한 재료가 ZnO이다. ZnO는 GaN과 같은 구조인 우르짜이트(Wurtzite) 구조이고 넓은 직접 천이형 밴드갭(3.37eV) 반도체이며 엑시톤 결합 에너지가 28meV인 GaN 보다 큰 60meV이므로 고효율의 청색 및 자외선 LED 및 LD에 응용하는데 잠재적인 능력을 가지고 있는 물질로 각광받고 있다.
- [0006] 또한 ZnO는 유기 금속 화학 기상 증착법 이외에 스퍼터링 증착 기법, 펄스 레이저 증착 기법, 분자선 에피택시 성장 기법 등을 이용하여 다양한 기판 위에 양질의 박막을 성장시킬 수 있고, 낮은 온도에서 손쉽게 에피택시 성장을 할 수 있으며, 값이 저렴하고 무독성이고 손쉽게 에칭할 수 있고 GaN과 마찬가지로 ZnO에 Cd이나 Mg를 도핑하여 밴드갭을 2.2 eV에서 5 eV 까지 조절할 수 있어 녹색부터 자외선 빛을 방출할 수 있는 차세대 광소자용 재료로 주목을 받고 있다.
- [0007] 그러나 불행하게도 ZnO는 p형 ZnO를 제작하기가 상당히 어렵다. 즉, N형 ZnO는 Al, Ga, In과 같은 3족 원소를 도핑함으로써 손쉽게 제작할 수 있지만, p형 ZnO는 N, P, As, Sb과 같은 p형 도펀트(dopant)인 5족 원소를 도핑하더라도 ZnO가 가지고 있는 격자간 Zn 원자(interstitial)나 산소 결핍층(O vacancy)과 같은 자연적인 결함들 또는 백그라운드(background) H에 의해 보정(compensation)되거나 도펀트(dopant) 들이 낮은 용해도로 인하여 도핑 자체가 잘 되지 않거나 도핑이 되더라도 이온화가 잘 되지 않아 깊은 준위(deep level)을 형성하여 결합으로 작용하는 것 때문에 p형 ZnO가 형성되기가 어렵다. 설령 p형 ZnO가 형성되었다 하더라도 신빙성, 재현성과 안정성의 문제로 인해 소자로서의 응용에 있어 어려움이 따른다. 하지만 최근 들어 N, As, P 도펀트(dopant) 들을 사용하여 신뢰할 만한 p형 ZnO 박막 성장 및 LED 소자 제작에 대한 결과가 다수 보고되고 있다.
- [0008] ZnO는 GaN에 비해 팔목할 만한 기술이나 특허를 보유하거나 월등히 앞서가는 회사가 거의 없기 때문에 ZnO를 기반으로 하는 고효율 광소자를 개발한다면 핵심 기술을 확보하고 원천 특허를 보유할 수 있는 가능성이 크다. 또한 비용 절감면에서도 상당한 효과를 가져올 수 있다. 그렇게 하기 위해서는 신뢰할만한 양질의 p형 ZnO 박막을 제작하는 것이 급선무이다.
- [0009] p형 ZnO 박막에 관한 종래의 기술로는 특허 공개번호 제2008-0065517호의 "원자층 증착법을 이용한 p 타입 ZnO 반도체막 제조방법 및 상기 제조 방법으로 제조된 ZnO 반도체막을 포함하는 박막 트랜지스터"가 공개특허공보에 개시되어 있다.
- [0010] 상기 특허 공개번호 제2008-0065517호의 "원자층 증착법을 이용한 p 타입 ZnO 반도체막 제조방법 및 상기 제조 방법으로 제조된 ZnO 반도체막을 포함하는 박막 트랜지스터"는 도 1에 도시한 바와 같이 기판을 준비하여 챔버 내에 배치하는 단계(S101)와; 상기 챔버 내에 아연 전구체를 주입하는 단계(S102)와; 상기 챔버 내에 비활성 기체로 산소를 주입하는 단계(S103)와; 원자층 증착법을 이용하여 상기 아연 전구체와 상기 산소 전구체간의 표면 화학 반응을 통해 상기 기판상에 ZnO 박막을 형성하는 단계(S104)와; 상기 챔버 내에 비활성 기체를 주입하는 단계(S105)와; 상기 챔버 내에 아연 전구체를 주입하는 단계(S106)와; 상기 챔버 내에 비활성 기체로 질소를 주입하는 단계(S107)와; 상기 아연 전구체와 상기 질소 전구체간의 표면 화학반응을 이용하여 상기 ZnO 박막 상에 도핑층으로 Zn3N2를 형성하는 단계(S108) 및; 상기 챔버 내에 비활성 기체를 주입하는 단계(S109)로 이루어져

상기 단계(S101 ~ S105)를 3 ~ 20회 반복하고, 상기 단계(S106 ~ S109)를 1 ~ 10회 반복하여 도 2에 측면도로 나타낸 바와 같은 p 타입 ZnO 반도체막을 제조하는 것이다. 도 2에서 도면부호 1은 ZnO 박막을 나타내고, 2는 Zn_3N_2 막을 나타낸다.

[0011] 그러나 이러한 p 타입 ZnO 반도체막 제조방법은 단계(S101 ~ S109)의 수많은 제조공정 단계를 거치면서도 반복되는 공정 단계로 인하여 제조에 장시간이 소요되는 결점뿐만 아니라 제조 비용의 상승을 초래하게 되어 비경제적이라고 하는 문제점이 있었다.

[0012] 이에 본 발명의 발명자들은 거듭된 연구로 ZnO 박막 안에 이온 주입기를 사용하여 O 이온과 As 이온을 이중으로 이온 주입함으로써 p형 ZnO 박막을 용이하게 제조할 수 있음을 알아내 본 발명을 완성하게 되었다.

[0013] 즉, 이온 주입기는 고순도 도펀트(dopant)인 이온의 농도를 정확히 제어할 수 있고 도펀트(dopant)의 균일성이 우수하며 도펀트(dopant)의 침투 깊이의 제어가 뛰어나고 고체 용해도에 제한이 없으며 저온에서 공정할 수 있는 장점을 가지고 있다. 따라서 정량적이고 정확하고 균일하게 박막 안에 불순물들을 도핑할 수 있다.

[0014] ZnO가 가지고 있는 격자간 Zn 원자(interstitial)나 산소 결핍층(O vacancy)과 같은 자연적인 결함들로 인해 p형 도펀트(dopant) 들이 보상(compensation) 되는 것을 막기 위해 O 이온을 주입함으로써 산소 결핍층(O vacancy)을 줄여주고 그로 인해 격자간 Zn 원자(interstitial)도 더불어 감소되어 p형 ZnO 박막의 형성에 많이 기여할 것이라 기대되어 O를 이온 주입함과 동시에 p형 도펀트(dopant)인 As 이온을 주입함으로써 p형 ZnO 박막이 형성되도록 하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명은 상기한 실정을 감안하여 종래 p형 ZnO 박막의 제조에서 야기되는 여러 가지 결점 및 문제점 들을 해결하고자 발명한 것으로서, 그 목적은 이온 주입기를 사용하여 ZnO 박막 내에 As 이온과 O 이온을 이중으로 주입하고, 이를 RTA 기법을 사용하여 질소분위기에서 열처리하는 단순하고 간편한 방법으로 p형 ZnO 박막을 제조함으로써 단시간에 제조할 수 있으면서 제조에 소요되는 비용을 저렴화할 수 있어 경제성이 탁월한 O, As 이중 이온주입에 의한 p형 ZnO 박막의 제조방법 및 그 방법으로 제조된 p형 ZnO 박막을 포함하는 다이오드를 제공함에 있다.

[0016] 본 발명의 다른 목적은 조명용 광원으로서 발광 효율이 뛰어난 LED를 제조할 수 있는 재료로서 홀 측정결과 p형 특성이 우수하여 신뢰성 높은 p형 ZnO 박막을 손쉽게 제공할 수 있는 O, As 이중 이온주입에 의한 p형 ZnO 박막의 제조방법 및 그 방법으로 제조된 p형 ZnO 박막을 포함하는 다이오드를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명 O, As 이중 이온주입에 의한 p형 ZnO 박막의 제조방법은 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 상온에서 n-Si 기판(10) 위에 ZnO 박막(20)을 증착하는 ZnO 박막 증착공정(S1단계)과; 이온주입기를 사용하여 상기 ZnO 박막(20) 내에 O 이온을 주입하는 O 이온 주입공정(S2단계)과; 상기 O 이온이 주입된 ZnO 박막(20) 내에 As 이온을 주입하는 As 이온 주입공정(S3단계)과; 주입된 이온들의 활성화를 위해 상기 S3단계의 공정을 거친 ZnO 박막(20)을 RTA(Rapid Thermal Annealing)를 사용하여 질소분위기에서 열처리하는 열처리공정(S4단계)로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명은 이온 주입기를 사용하여 ZnO 박막 내에 As 이온과 O 이온을 이중으로 주입하고, 이를 RTA(Rapid Thermal Annealing) 기법을 사용하여 질소분위기에서 열처리하는 단순하고 간편한 방법으로 p형 ZnO 박막을 제조함으로써 단시간에 제조할 수 있으면서 제조에 소요되는 비용을 저렴화할 수 있어 경제성이 탁월할 뿐만 아니라 조명용 광원으로서 발광 효율이 뛰어난 LED를 제조할 수 있는 재료로서 홀 측정결과 p형 특성이 우수하여 신뢰성 높은 p형 ZnO 박막을 손쉽게 제공할 수 있는 각별한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 종래 p 타입 ZnO 반도체막 제조공정을 나타내는 공정 순서도,

도 2는 도 1의 제조공정을 통해 제조된 p 타입 ZnO 반도체막의 측단면도,
 도 3a 내지 도 3d는 본 발명 0, As 이중 이온주입에 의한 p형 ZnO 박막의 제조방법을 설명하기 위한 도면,
 도 4a는 본 발명의 방법으로 제조된 p형 ZnO 박막의 홀 효과 측정용 시료의 사시도,
 도 4b는 도 4a에 도시한 시료에 Au로 와이어링한 상태의 평면도,
 도 5는 본 발명 0, As 이중 이온주입에 의한 p형 ZnO 박막의 제조방법으로 p형 ZnO 박막을 제조하는 공정순서도,
 도 6은 본 발명의 방법으로 제조된 p형 ZnO 박막의 에너지 준위별 광루미네센스 세기(PL Intensity)를 나타낸 그래프,
 도 7은 본 발명의 방법으로 제조된 p형 ZnO 박막의 광루미네센스의 온도의존성을 나타낸 그래프,
 도 8는 본 발명의 방법으로 제조된 p형 ZnO 박막의 x선 회절실험 결과를 나타낸 그래프,
 도 9는 본 발명의 방법으로 제조된 p형 ZnO 박막의 전류-전압 특성을 나타낸 그래프,
 도 10은 본 발명 0, As 이중 이온주입에 의한 p형 ZnO 박막의 제조방법으로 제조된 p형 ZnO 박막을 포함하는 다이오드의 사시도 이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 첨부 도면을 참조하여 본 발명 0, As 이중 이온주입에 의한 p형 ZnO 박막의 제조방법 및 그 방법으로 제조된 p형 ZnO 박막을 포함하는 다이오드의 바람직한 실시예를 상세하게 설명한다.
- [0021] 도 3a 내지 도 3d는 본 발명 0, As 이중 이온주입에 의한 p형 ZnO 박막의 제조방법을 설명하기 위한 도면, 도 4a는 본 발명의 방법으로 제조된 p형 ZnO 박막의 홀 효과 측정용 시료의 사시도, 도 4b는 도 4a에 도시한 시료에 Au로 와이어링한 상태의 평면도, 도 5는 본 발명 0, As 이중 이온주입에 의한 p형 ZnO 박막의 제조방법으로 p형 ZnO 박막을 제조하는 공정순서도, 도 6은 본 발명의 방법으로 제조된 p형 ZnO 박막의 에너지 준위별 광루미네센스 세기(PL Intensity)를 나타낸 그래프, 도 7은 본 발명의 방법으로 제조된 p형 ZnO 박막의 광루미네센스의 온도의존성을 나타낸 그래프, 도 8는 본 발명의 방법으로 제조된 p형 ZnO 박막의 x선 회절실험 결과를 나타낸 그래프, 도 9는 본 발명의 방법으로 제조된 p형 ZnO 박막의 전류-전압 특성을 나타낸 그래프, 도 10은 본 발명 0, As 이중 이온주입에 의한 p형 ZnO 박막의 제조방법으로 제조된 p형 ZnO 박막을 포함하는 다이오드의 사시도로서, 본 발명 0, As 이중 이온주입에 의한 p형 ZnO 박막의 제조방법은 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 상온에서 n-Si 기판(10) 위에 ZnO 박막(20)을 증착하는 ZnO 박막 증착공정(S1단계)과; 이온주입기를 사용하여 상기 ZnO 박막(20) 내에 0 이온을 주입하는 0 이온 주입공정(S2단계)과; 상기 0 이온이 주입된 ZnO 박막(20) 내에 As 이온을 주입하는 As 이온 주입공정(S3단계)과; 주입된 이온들의 활성화를 위해 상기 S3단계의 공정을 거친 ZnO 박막(20)을 RTA(Rapid Thermal Annealing)를 사용하여 질소분위기에서 열처리하는 열처리공정(S4단계)로 이루어져 있다.
- [0022] 상기 ZnO 박막 증착공정(S1단계)에서 증착되는 ZnO 박막(20)의 두께는 80 ~ 120nm 로 하는 것이 바람직하고, 상기 0 이온 주입공정(S2단계)에서 0 이온의 주입에너지는 25 ~ 35eV, 주입량은 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 로 하는 것이 바람직하다.
- [0023] 또한 상기 As 이온 주입공정(S3단계)에서 As 이온의 주입에너지는 90 ~ 110eV, 주입량은 $1 \times 10^{14} \sim 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 로 하는 것이 바람직하다.
- [0024] 그리고, 상기 열처리공정(S4단계)에서의 열처리는 질소분위기에서 750 ~ 850℃의 온도로 15 ~ 25분간 실시하는 것이 바람직하다.
- [0025] 실시예 1
- [0026] 상기한 본 발명 0, As 이중 이온주입에 의한 p형 ZnO 박막의 제조방법으로 p형 ZnO 박막을 아래와 같이 제조하였다.
- [0027] 도 5에 도시한 바와 같이 ZnO 박막 증착공정(S1단계)에서 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 상온에서 n-Si 기판(10) 위에 ZnO 박막(20)을 두께 100nm로 증착하였다. ZnO 박막(20)이 증착된 n-Si 기판(10)은 도 3a에

나타낸 바와 같다.

[0028] 그 후 도 3b에 도시한 바와 같이 0 이온 주입공정(S2단계)에서 이온주입기를 사용하여 상기 ZnO 박막(20) 내에 0 이온을 주입하였다. 이때 0 이온의 주입에너지는 30eV, 주입량은 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 로 하였다.

[0029] 이어서 도 3c에 나타난 바와 같이 As 이온 주입공정(S3단계)에서 이온주입기를 사용하여 상기 ZnO 박막(20) 내에 As 이온을 주입하였다. 이때 As 이온의 주입에너지는 100eV, 주입량은 $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 로 하였다.

[0030] 계속하여 열처리공정(S4단계)에서 주입된 이온들의 활성화를 위해 ZnO 박막(20)을 RTA(Rapid Thermal Annealing)를 사용하여 질소분위기에서 800℃의 온도로 20분간 열처리하여 도 3d에 도시한 바와 같은 이중 이온 주입된 ZnO 박막(20')인 p형 ZnO 박막의 제조를 완료하였다.

[0031] 이와 같이하여 제조된 p형 ZnO 박막을 여러 가지 실험을 통해 결과로서 p형 ZnO 박막임을 확인하였다.

[0032] 실시예 2

[0033] 상기 실시예 1에서 제조된 p형 ZnO 박막의 홀(hall) 효과를 측정하기 위해 도 4a에 도시한 바와 같이 이중 이온 주입된 ZnO 박막(20')을 5mm × 5mm 크기를 시료로 하여 ZnO 박막(20') 상에 In 전극(30)을 증착하고, 도 4b에 도시한 바와 같이 상기 In 전극(30)에 리드선(40)을 결선하여 이중 이온 주입된 ZnO 박막(20')의 비저항(Resistivity), 이동도(Mobility), 캐리어 농도(Carrier concentration) 및 캐리어 도핑타입(Carrier doping type)을 알아보고 그 결과를 아래의 표 1에 나타냈다.

[0034] 상기 실시예 2는 주입되는 As 이온과 0 이온 및 그 주입량을 달리하여 p형 ZnO 박막을 제조한 것을 시료 1 내지 시료 4 및 기타로 구분하여 홀 효과를 측정하였다.

표 1

[0035] 이중 이온 주입된 ZnO의 홀 효과 측정결과

구 분	이온 농도 (cm^{-2})	비저항(Resistivity) ($\Omega \text{ cm}$)	이동도(Mobility) (cm^2/Vs)	캐리어 농도 (cm^{-3})	캐리어 도핑타입
시료 1	$5 \times 10^{14} \text{ As}$ No oxygen	0.41	19.1	2.26×10^{18}	n
시료 2	$1 \times 10^{15} \text{ As}$ No oxygen	0.08	5.7	1.73×10^{19}	n or p
시료 3	$1 \times 10^{15} \text{ As}$ $1 \times 10^{14} \text{ O}$	0.0486	32.9	6.08×10^{18}	p
시료 4	$1 \times 10^{15} \text{ As}$ $1 \times 10^{15} \text{ O}$	0.0548	19	1.98×10^{19}	p
기타	홀 효과 측정에 실패했다.				

[0036] 상기 표 1에 나타난 바와 같이 $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ As}$ 이온만 주입한 시료 1은 n형 특성을 나타냈고, $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ As}$ 이온만 주입한 시료 2는 n형 특성과 p형 특성을 반복적으로 나타냈으며, $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ As}$ 이온과 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ O}$ 이온 또는 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ O}$ 이온이 이중으로 주입된 시료 3과 시료 4는 모두 p형 특성이 관찰되었고, 특히 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ As}$ 이온과 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ O}$ 이온이 이중으로 주입된 시료 3에서 비저항(Resistivity)이 가장 낮고, 이동도(Mobility)와 캐리어 농도(Carrier concentration)가 가장 크게 나타났다. 따라서 상기 시료 3의 홀 측정 결과가 기존에 보고된 As가 도핑된 ZnO의 홀 측정 결과보다 우수함을 확인할 수 있었다.

[0037] 또한 다음에 측정하는 광루미네선스 측정에서 억셉터(acceptor)와 관련된 피크인 A^0X 와 FA 피크가 나타나는 것과 홀 측정 결과가 일치하는 것도 확인할 수 있었다.

[0038] 실시예 3

[0039] 상기 실시예 2에서 사용한 시료 각각에 대하여 이중 이온 주입된 ZnO의 광루미네선스를 측정하여 그 결과를 도

6에 그래프로 나타냈다.

[0040] 도 6을 살펴보면, 이온이 주입되지 않은 ZnO 시료(기타 시료)의 광루미네센스 스펙트럼을 보면, 3.320 eV에서 관찰되는 도너(donor)와 관련된 TES(two-electron satellite of neutral-donor-bound exciton) 피크가 3.357 eV에 위치하는 억셉터(acceptor)와 관련된 A^0X (neutral-acceptor-bound exciton)의 피크보다 월등하고, $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ As 이온만 주입된 시료(시료 1)에서는 TES 피크가 A^0X 피크보다 우세하지만 이온 주입되지 않은 ZnO 시료(기타 시료)의 TES 피크보다 낮아 As 이온 주입으로 인해 TES 피크가 약해짐을 보였다.

[0041] 또한 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ As 이온만 주입된 시료(시료 2)에서는 TES 피크가 사라지면서 A^0X 피크가 우세해지고 3.328 eV에서 전자(electron)와 억셉터 레벨(acceptor level) 사이에서의 전이(transition)로 인한 FA(free electron to acceptor level transition) 피크가 새롭게 관찰되었고, $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ As 이온과 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ O 이온 또는 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ O 이온이 이중으로 주입된 시료(시료 3, 시료 4)에서는 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ As 이온만 주입된 시료(시료 2)와 마찬가지로 A^0X 피크가 우세하지만 FA 피크가 조금 증가 되었는데 이는 함께 주입된 O 이온이 ZnO의 산소결핍층(O vacancy)을 줄여주고 As 이온이 얇은 억셉터 레벨(shallow acceptor level)을 형성하도록 촉진시키는 역할을 하는 것으로 여겨진다.

[0042] 실시예 4

[0043] 상기 실시예 2의 홀 효과 측정결과와 실시예 3의 광루미네센스 측정결과를 바탕으로 p형 특성이 가장 잘 나타나는 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ As 이온과 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ O 이온이 이중으로 주입된 시료(시료 3)의 온도 의존성에 관한 A^0X 피크를 Arrhenius으로 플롯(plot) 하여 $I=I_0/[1+A\exp(-E_{A^0X}^a/kT)]$ 식으로 피팅(fitting)한 결과를 도 7에 나타냈다.

[0044] 도 7에 보는 바와 같이 A^0X 의 결합 에너지는 18.5 meV로 추정되었고 이값을 Haynes rule에 적용함으로써 185 meV의 As-acceptor 결합 에너지가 산출되었다. 이는 기존에 보고되었던 값들과 일치하는 것이므로 p형 도핑이 되었음을 알 수 있었다.

[0045] 실시예 5

[0046] 상기 실시예 2에서 사용한 시료 각각에 대하여 이중 이온 주입된 ZnO의 x선 회절을 실험하고 그 결과를 도 8에 그래프로 나타냈다.

[0047] 도 8을 살펴보면, 모든 시료들에서 ZnO(002) 면에 기인하는 피크가 34.2도에서 관찰되었다. 즉, 단일 또는 이중 이온 주입된 시료들의 x 선 회절 패턴의 반측폭이 이온이 주입되지 않은 시료에 비해서 약간 증가하지만 피크의 위치나 세기가 거의 변하지 않았다. 이는 이온 주입 시 ZnO 격자 또는 표면에 손상되었던 부분들이 열처리 과정을 통해 거의 완벽하게 복구된 것이라 생각되며, 따라서 이온 주입 후에도 ZnO의 결정질이 거의 변하지 않음을 확인할 수 있었다.

[0048] 실시예 6

[0049] 상기 실시예 1을 통해 제조한 이중 이온 주입된 ZnO의 저류-전압 특성을 측정하기 위해 도 3에 나타낸 적층구조의 이중 이온 주입된 ZnO 박막(20')의 바깥면에 Al을 증착하여 다수의 Al 전극(30')을 형성함과 더불어 n-Si 기판(10)의 바깥면에 Ag를 증착하여 Ag 전극(50)을 형성하고, Al 전극(30')들 사이의 저류-전압 특성을 측정하여 도 9의 우측 하부의 inset에, Al 전극(30')과 Ag 전극(50) 사이의 저류-전압 특성을 측정하여 도 9에 각각 나타냈다.

[0050] 도 9에 나타낸 바와 같이 P형 특성이 나오는 이중 이온 주입된 두 시료의 저류-전압 곡선 측정 결과 $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ O 이온이 주입된 시료에서 다이오드 곡선인 정류 특성이 명확히 나타나고, 우측 하부에 삽입된 그래프를 보면, p형 ZnO 박막과 Al 전극이 오믹(Ohmic) 접촉이라는 것을 알 수 있으며, 따라서 다이오드 곡선이 나타나는 것은 p형 ZnO와 n-Si 기판이 p-n 접합을 형성하기 때문임을 알 수 있다.

[0051] 또한 p형 특성이 나오는 이중 이온 주입된 두 시료의 저류-전압(I-V) 측정 결과 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ O 이온이 주입된 시료에서 정류 특성이 잘 나타나지 않는 것은 이중 이온 주입된 ZnO 박막(20')의 캐리어 농도(Carrier

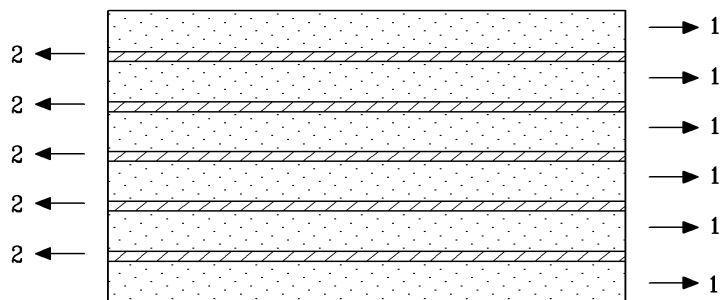
[0053]

[0054]

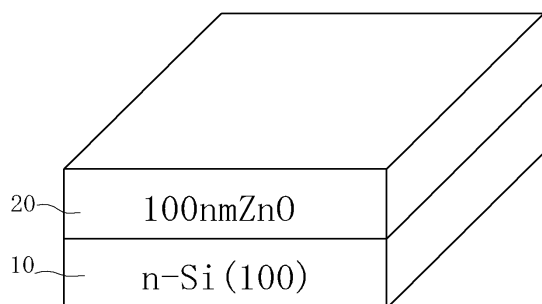
[0055]

– 9 –

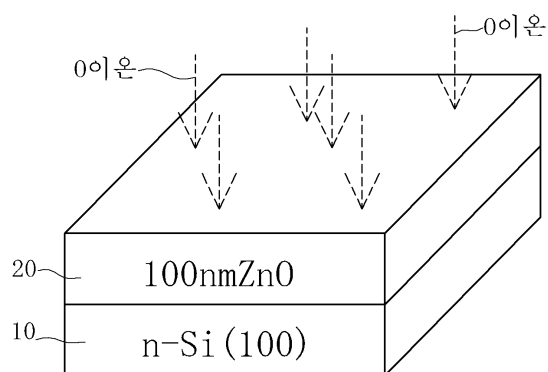
도면2



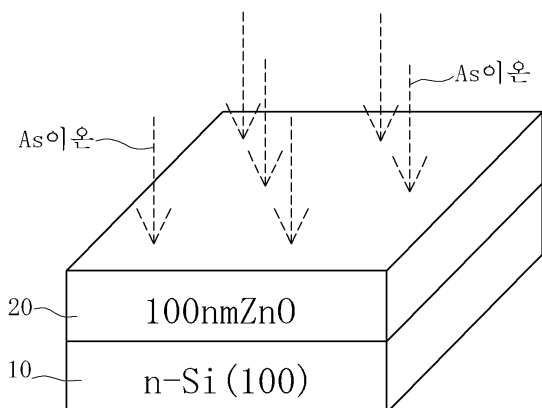
도면3a



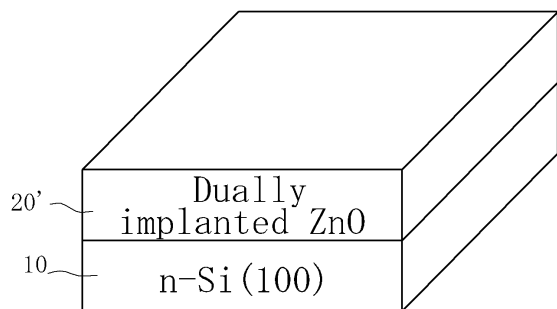
도면3b



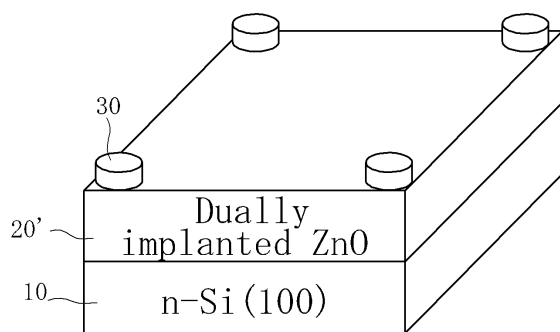
도면3c



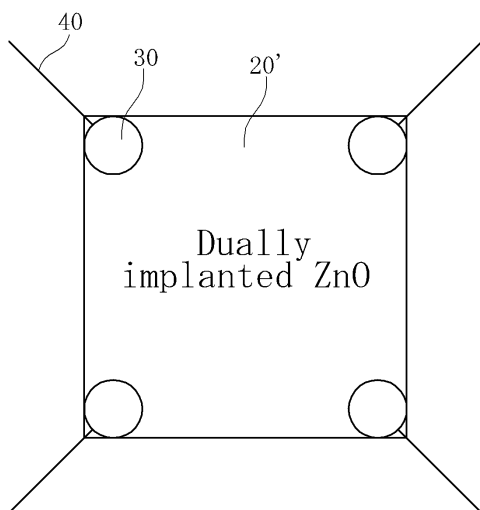
도면3d



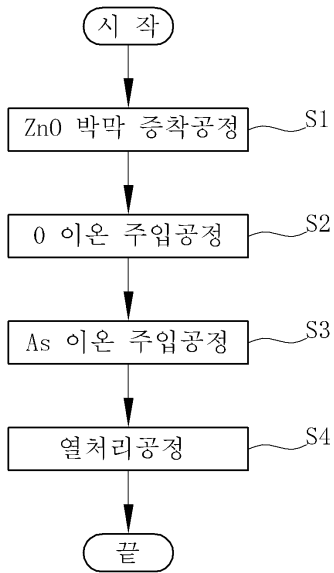
도면4a



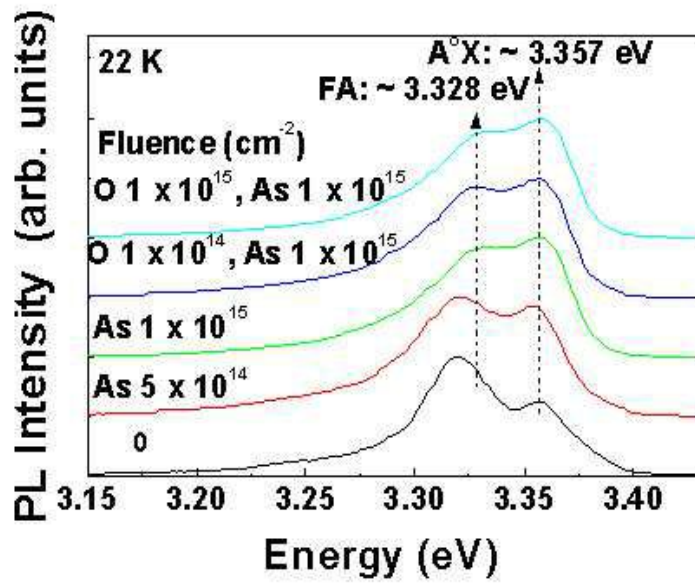
도면4b



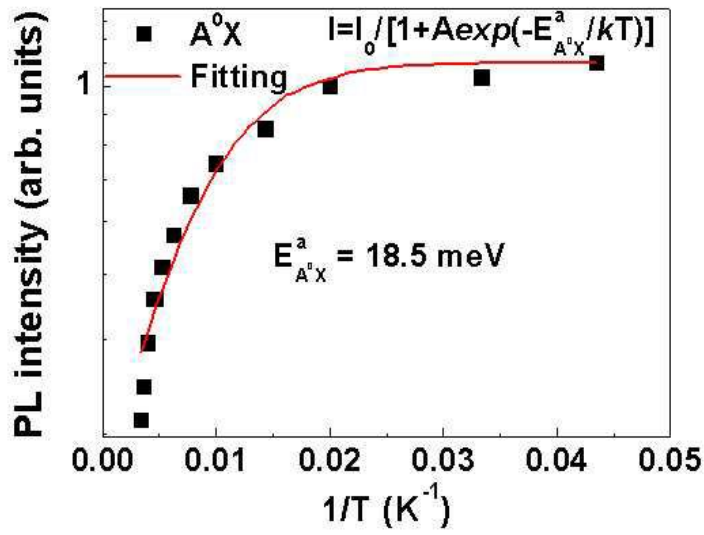
도면5



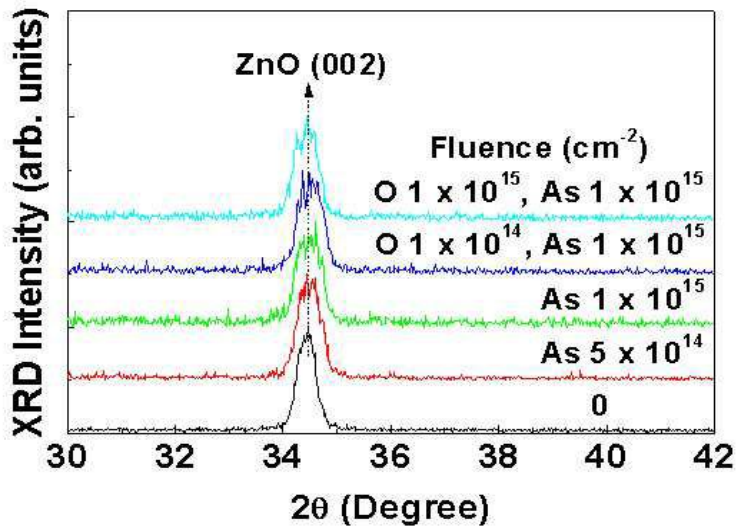
도면6



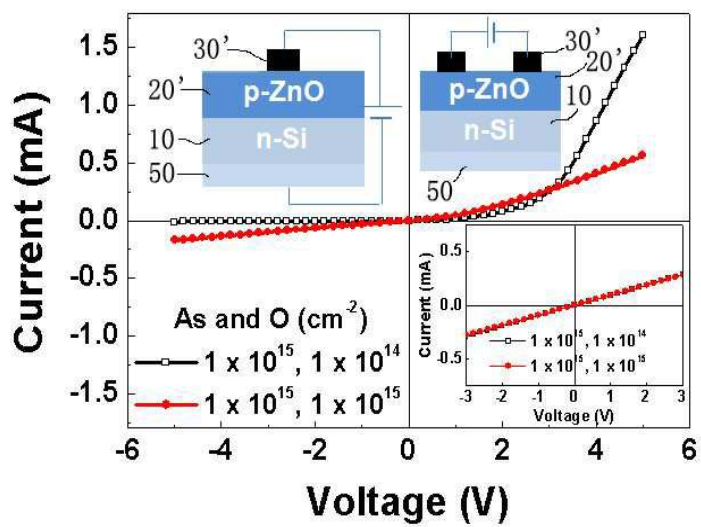
도면7



도면8



도면9



도면10

