(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
H01L 33/00

(11) 공개번호 특2001-0076504
(43) 공개일자 2001년08월16일

(21) 출원번호 10-2000-0003690
(22) 출원일자 2000년01월26일

(71) 출원인 한국과학기술연구원
박호군
서울 성북구 하월곡2동 39-1

(72) 발명자 최원국
서울특별시양천구목5동목동아파트303-1202
정형진
서울특별시동대문구청량리동미주아파트5동401호
김경국
경기도부천시소사구괴안동184-34
윤영수
경기도과천시별양동주공아파트646-201
송종한
서울특별시서초구방배본동중앙아파트가-1001

(74) 대리인 박장원

심사청구 : 있음

(54) 상온에서 작동하는 자외선 수광, 발광소자용 ZnO박막의 제조 방법 및 그를 위한 장치

요약

본 발명은 종래의 III-V족 화합물인 GaN를 대체하기 위하여 상온에서 딥-레벨 발광이 전혀 없고 단지 NBE만이 관측될 수 있는 양질의 ZnO 박막을 제조하기 위한 경제적으로 저렴한 방법 및 그를 위한 장치를 제공하기 위하여, 진공 챔버내로 소정 비율의 Ar, O_2 가스를 1 내지 500 mTorr 이하의 챔버내 진공도를 유지하도록 도입하고, 기판을 예열하고, 기판 위에 설치되는 원자 라디칼원으로부터 C 및 N을 도입하면서 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 기판 위에 ZnO 단결정 박막을 증착한 후, 상기 ZnO 박막 증착시 사용하였던 챔버내 산소 분압을 유지하면서 상기 기판을 서냉시키는 상온에서 작동하는 자외선 수광, 발광 소자용 ZnO 박막의 제조방법 및 그를 위한 장치를 제공한다.

대표도
도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 수평형 RF 마그네트론 스퍼터링 장치의 개략도이다.

도 2는 본 발명에 따라 제조된 ZnO 박막에 대한 X선 회절의 ZnO (002) 피크 θ-록킹 (rocking)의 반폭치 변화를 보여준다.

도 3은 Al_2O_3 (0001) (사파이어) 기판 위에 본 발명에 따른 수평형 RF 마그네트론 스퍼터링 장치로 제조된 ZnO 박막의 X선 회절 in-plane ψ-스캔을 보여준다.

도 4는 ZnO 박막의 러더포드 백스캐터링 (RBS: Rutherford backscattering) 채널링 스펙트럼을 보여주는 것으로, (a)는 기판온도 600℃, RF 파워 60W 및 80W에서 증착된 경우이고, (b)는 기판온도 600℃, RF 파워 120 W에서 증착된 경우이다.

도 5는 본 발명에 따른 실시예 1에 의해 제조된 ZnO 박막의 PL 특성을 보여준다.

도 6은 도 5의 PL 특성 곡선의 RF 파워 및 Ar/O_2 가스비에 따른 반폭치 변화를 보여준다.

도 7은 본 발명에 따라 80 W, 500℃, 아르곤 : 산소 ="1" : 1 의 분압 조건에서 제작된 ZnO 박막의 PL 특성 곡선을 보여준다.

도 8은 본 발명에 따른 실시예 2에 의해 제조된 ZnO 박막의 PL 특성을 보여준다.

도 9는 본 발명에 따른 실시예 3에 의해 Si (100) 기판 위에 증착된 두께 5000Å 정도의 ZnO 박막에 대한 상온 발광 특성 곡선을 보여준다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 현재 III-V 질화물인 GaN 반도체를 기저로한 UV 및 청색 LED, LD 발광소자 및 AIN-GaN 합금 ($Al_xGa_{1-x}N$)을 이용한 UV 수광소자 (detector)를 대신할 수 있는 새로운 II-VI 화합물 재료로, 상온에서 벌크 단결정 상태에서도 거의 관찰되는 그린-옐로우 딥-레벨 발광 피크 (green-yellow deep-level emission peak)가 전혀 없고, 3.3 eV의 에너지에 해당하는 순수한 NBE(near band edge) UV 발광만이 관찰되는 고품질의 ZnO 박막을 제작하는 기술로써, 이러한 고순도의 박막을 이용한 UV 발광 및 수광기의 기저 물질, 그리고 이를 이용한 III-V 질화물 대체용 UV/청색 LED, LD용 새로운 박막 제작 기술에 관한 것이다.

ZnO 박막은 이제까지 주로 SnO_2 재료와 같이 환원성 가스 센서의 기저 물질, 광전도성 (photoconductive) 물질로 주로 사용되어 왔고, 또한 c-축 방향으로의 결정 성장이 용이하여, 압전성이 우수한 성질을 이용한 표면탄성파필터(surface acoustic filter), 바리스터 등의 박막 재료로 널리 연구되어 왔다. 한편 II-VI족계 ZnO는 직접 천이형 밴드구조를 가지고 있으며, 상온에서 3.37 eV의 광학적 에너지 밴드 갭을 가지는 물질로 알려져 있다.

지금까지 개발된 UV 발광소자용 박막재료로는 IV족의 SiC계와, II-VI족 화합물인 ZnSe계와, 최근 III-V족 화합물인 GaN 등이 있다. SiC의 경우 p형, n형 불순물의 첨가와 전도성 제어가 용이하여 80년대 후반에 밀리 칸델라(mcd)급 저휘도 청색 LED (light emitting diode)로 개발되었으나, 간접 천이형 에너지 밴드 구조이기 때문에 고휘도 발광 소자로서 적절하지 못하였으므로 직접 천이형 에너지 밴드를 가지는 ZnSe계를 이용하였다. ZnSe계는 기판으로 사용하였던 GaAs와의 격자 부정합도가 작아 결정 성장시 좋은 특성을 가지는 반면, 주로 MBE (molecular beam epitaxy)법을

사용하므로, 원소 증기압이 높은 Zn, Se, Mg, S등의 원소 첨가 및 제어와 p형 물질의 불순물 첨가가 어렵다는 단점이 있었다. 한편 1990년대 들어서 개발된 Ⅲ-Ⅴ족 화합물인 GaN의 경우 직접 천이형 밴드 구조를 가지며 기판과의 부정합도가 매우 커서 기판과 GaN 박막 사이에서 발생하는 결함 밀도 (defect density)가 큼에도 불구하고 좋은 UV/청색 발광 특성을 보여주고 있으나, 이와 같은 큰 결함 밀도가 최근 고전력 레이저 다이오드의 수명 등에 큰 영향을 주고 있어서 새로운 버퍼 물질이 요구되고 있다.

그 동안 광소자 분야에서 GaN와 동일한 뷔르타이트 (Wurtzite) 결정구조를 가지면서 GaN와의 격자 부정합도가 2.2 % 정도밖에 않되는 ZnO의 특성을 이용하여 GaN 박막 성장과정에서 사파이어 기판과의 큰 격자 부정합도 (16.7%)로 인한 계면에서의 결함 밀도를 줄이는 목적으로 ZnO를 버퍼층으로 사용하는 연구가 주로 진행되어 왔다. 그러나, ZnO가 넓은 밴드갭 (3.37 eV)의 직접 천이형 에너지 밴드갭을 가지고 있어 기존의 UV/청색 발광 다이오드 (LDE) 및 레이저 다이오드 (LD) 소자의 재료인 GaN와 유사한 광학적 특성을 가지고 있으며, 특히 상온에서 큰 여기 구속 에너지 (excitation binding energy) (60 meV)를 가지고 있어 GaN보다 고효율의 발광이 가능하고, 레이저 펌핑에 의한 자발적 발광 (stimulated spontaneous emission)시 문턱 에너지 (threshold energy)가 매우 낮은 좋은 특성을 가지고 있다는 결과가 이미 보고된 상태이다. 또한 1000℃ 이상의 기판 예열 온도를 필요로 하는 Ⅲ-질화물보다 낮은 온도 (500 - 600℃ 정도)에서 박막의 성장이 가능한 장점을 가지고 있어서 여러 가지 기판의 선택에 다양성을 가지고 있다.

하지만 기존의 ZnO 박막의 제조시, 주로 산소 결핍 (oxygen deficiency)에 의하여 Zn-과잉 (Zn-rich) 형태로 형성되어 n-형 반도체의 성질을 띄는 비화학양론적 박막으로 성장된다고 보고되고 있고 또한 다른 불순물의 영향으로 PL (photoluminescence)을 이용한 광특성 실험에서 2.4 - 2.6 eV 근처의 에너지를 가지는 딥-레벨 결함 (deep-level defect)에 의한 그린-옐로우 피크 (greenish-yellow peak)가 3.37 eV 근처의 에너지를 가지는 NBE 천이에 의한 UV 피크와 항상 함께 발견되는 결과를 보여주고 있다. 이러한 성분 결함 등에서 오는 딥-레벨 결함 피크는 고순도의 UV 발광소자 및 새로운 청색 발광원의 효율 및 특성에 매우 좋지 않은 영향을 주는 주요 요인으로 제거되어야하는 필수 요소이다.

기존에 ZnO 박막을 제작하는 방식으로는 일반적으로 반응성 전자선 증발 (reactive e-beam evaporation), 스퍼터링 (sputtering), 화학적기상증착 (CVD: chemical vapour deposition), 스프레이열분해 (spray pyrolysis) 등이 범용적으로 연구되었으나 대부분의 결과는 화학양론적인 ZnO 박막 제작에는 실패하였고 대부분이 다결정 박막 (polycrystalline thin film) 형태로 성장되었다. 광학적 재료로 사용되기 위해서 매우 우수한 결정성과 균일성을 가지는 ZnO 박막이 요구되며, 이러한 제작을 위하여 최근 유기금속화학적기상증착 (metalorganic CVD), 분자선에피택시 (molecular beam epitaxy), 펄스레이저증착 (pulsed laser deposition) 등의 방식이 채택되었으나, 위와 같은 방식은 매우 값비싼 박막 공정이라는 단점을 지니고 있다. 이에 비하여 물리적기상증착 (PVD: physical vapor deposition)의 일종으로, 박막 성작 속도와 대면적화, 그리고 상술한 공정에 비하여 경제적으로 저렴한 특성을 지니고 있는 스퍼터링 등을 이용하여 양질의 ZnO 박막을 성장시키려는 시도는 지금까지 이루어지지 않았다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 종래의 Ⅲ-Ⅴ족 화합물인 GaN를 대체하기 위하여 상온에서 딥-레벨 발광이 전혀 없고 단지 NBE만이 관측될 수 있는 양질의 ZnO 박막을 제조하기 위한 경제적으로 저렴한 방법 및 그를 위한 장치를 제공하는 하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

이에 본 발명은, 진공 챔버내로 소정 비율의 Ar, O_2 가스를 1 내지 100 mTorr 이하의 진공도를 유지하도록 도입하고, 기판을 예열하고, 기판 위에 설치되는 원자 라디칼원으로부터 C 및 N을 도입하면서 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 기판 위에 ZnO 단결정 박막을 증착한 후, 상기 ZnO 박막 증착시 사용하였던 챔버내 산소 분압을 유지하면서 상기 기판을 서냉시키는 상온에서 작동하는 자외선 수광, 발광 소자용 ZnO 박막의 제조방법을 제공한다.

여기서, 상기 Ar/O_2 비율은 바람직하게는 4/1 미만인 것이고, 더욱 바람직하게는 1/1 내지 3/1이다. 또한, 상기 기판은 500 내지 650℃의 온도범위까지 예열되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 RF 마그네트론 스퍼터링법에서 타겟에 인가되는 유효 단위 면적당 에너지 밀도는 3.9 - 7.4 W/cm^2 인 것이 바람직하다. 또한, 상기 기판은 Al_2O_3 단결정 기판, Si 과 같이 ZnO와 격자 부정합도가 큰 단결정 기판 및 ZnO를 버퍼로 사용하는 기판 중 선택되는 어느 한 기판이어도 된다.

또한, 본 발명은, 상기 자외선 수광, 발광 소자용 ZnO 박막의 제조에 사용되는 타겟과 기판이 수평으로 배치되고, p-형 도핑을 위한 원자 라디칼원을 기판 위쪽에 설치한 RF 마그네트론 스퍼터링 장치를 제공한다.

이전까지 ZnO 박막은 RF 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 주로 유리 (corning 7059, borosilicate), SiO_2/Si, 알루미나 기판 위에 다결정의 형태로 제작되어 가스센서, 투명 전극, SAW 필터 등에 대한 응용에 많은 연구를 진행하였으나, 광전소자중 특히 UV 발광을 관측하기 위하여 단결정 기판위에 제작된 연구가 거의 없으며, 일단 제작된 경우라도 박막의 PL 특성을 조사하면 항상 상온에서 딥-레벨 발광이 관측되어 그 성능이 우수하지 못하였다. 이에 반해 본 발명에서는 타겟과 기판이 수직방향으로 마주보고 있는 기존의 수직형 스퍼터링 시스템과 달리 수평형 RF 마그네트론 스퍼터링 장치를 제작하였다. 이러한 구조에서는 타겟으로부터 스퍼터링된 중성의 Zn-O 분자들 또는 Zn, O 원자들 중 일정한 운동 에너지 또는 일정한 수평 방향의 운동량을 가지는 입자들만이 기판 위에 도달하고 증착되어 수직형에 비해 매우 균일한 양질의 박막을 얻을 수 있게 된다. 한편, GaN을 기저로한 LED, LD 소자의 제작에서와 같이 제일 중요한 p-형 도핑을 위하여 N, C 등을 ZnO 박막에 도핑할 수 있도록 RF 방전을 이용한 원자원 (atomic source)을 기판 위쪽에 배치하였다.

도 1에서 로터리 펌프 (1)와 유확산 펌프 (2)를 이용하여 1×10^{-6} Torr까지 배기한 후, Ar + O_2 혼합가스를 질량유량계 (MFC: mass flow controller) (3)를 통하여 도입하여 1 - 500 mTorr의 챔버내 진공도를 만든다. 이러한 증착 진공도에서, RF 스퍼터 건 (4) 위에 설치된 증착하고자 하는 물질로 이루어지는 타겟 (5)을 스퍼터링하기 위해, RF 마그네트론 스퍼터 건 (4)에 RF 영역의 전기적 에너지를 인가하여 아르곤과 산소의 혼합가스를 이온화시키고 이러한 이온들을 타겟 (5)에 충돌시켜 스퍼터링된 타겟 물질을 기판 (6) 위에 증착시킨다. 이 때 기판 (6) 위쪽 면에 장착된 두 개의 원자 라디칼원 (atomic radical source) (7, 8)을 이용하여 ZnO 박막의 성장시 N과 C 성분을 도핑할 수 있도록 한다. 원자 라디칼원 (7, 8)은 지름이 1인치 정도 되는 수정관 주위에 RF 코일 (11, 12)을 감은 형태로, 이 곳에 역시 RF 전원을 인가시키면, 각각의 원자 라디칼원 (7, 8)으로 유입된 N_2O (또는 N_2) 및 C_2H_2 (또는 CH_4) 등의 분자 가스가 N과 C 등의 화학적으로 반응성이 좋은 원자로 분해되어 시료위로 분사된다.

사용된 기판 (6)은 1) ZnO 박막의 결정성을 높이기 위해 c축으로만 방향성을 가지는 Al_2O_3 (0001) (사파이어) 단결정 기판과 2) c-축으로의 방향성이 없고 사파이어에 비해 격자 부정합도가 훨씬 큰 기판으로 가장 범용으로 쓰이는 기판 재료인 자연 산화물 (native oxide)층이 있는 Si 기판을 사용하였다. 기판 (6)의 예열은 Ar:O_2 혼합 플라즈마에서 산화되지 않고, 도전물질인 플라즈마 상태에서 전기적으로 절연파괴가 일어나지 않도록 저압에서 작용하는 할로겐 램프 (400 W, 3개) (10)를 이용하여 650℃까지 가열할 수 있도록 제작하였다. 타겟 (5)과 기판 (6) 사이의 거리를 10 - 100 mm 까지 변화시킬 수 있으며, Ar:O_2 의 비율을 4:1에서 1:1까지 변화시키면서, 증착시의 진공도는 1-100 mTorr까지 변화시켰다. 2인치 타겟을 사용하는 경우 RF (13.56 MHz) 파워를 80 - 150 W 까지 변화시키면서 수천 Å 수 ㎛ 두께의 ZnO 박막을 제작하였다. 상기 타겟의 크기가 커지는 경우 요구되는 RF 파워는 그에 따라 증가하지만, 타겟에 인가되는 유효 단위 면적당 에너지 밀도는 3.9 - 7.4 W/cm^2 인 것이 바람직하다.

사파이어 기판 (6)은 TCE (Trichloroethylene)으로 12분 초음파 세척후, 아세톤, 메탄올, 탈이온수 등의 순서로 세척한 후 순 질소 분위기에서 기판 집게 (9)에 장착된다. 반응조의 진공은 로터리 펌프 (1)와 유확산 펌프 (2)를 사용하여 $1x10^{-6}$ Torr까지 배기하였다. 산소와 아르곤 가스는 질량 유량계 (3)에 의해 조절되었고 2시간 정도에 걸쳐 서서히 기판을 가열하였다. ZnO 타겟으로 박막을 제작한 후 시료를 꺼내기 전 1시간 동안 걸쳐서 기판의 온도를 서서히 식히면서, 이 때 박막 제작시 사용되었던 산소 분압을 진공조 내에서 그대로 유지하면서 시료를 냉각했고, 이러한 과정은 산소 결핍에 의한 비화학양론적 ZnO 성장을 억제하고 기판 냉각시 박막내의 산소를 충분히 확산시켜 양질의 박막을 얻을 수 있었다.

실시예

이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 명백히 한다.

실시예 1: ZnO/사파이어(0001)

고주파 출력: 60 - 120 W

플라즈마 분위기 가스: Ar:O_2 ="1:1," 총압력 10 mTorr

기판: Al_2O_3 (0001) 단결정(크기: 5 mm x 5 mm)

기판 예열 온도: 500 650℃

타겟: 상업적 품위를 갖는 소결 ZnO (99.999%)

박막의 두께: 0.1 - 5 ㎛

타겟까지의 거리: 60 mm

도 1 장치에 의해 상기의 조건에 의해 제작된 ZnO 박막 1 - 2 ㎛에 대한 ZnO (002) 피크의 대한 X 선 θ - 록킹 곡선으로부터 구한, 박막의 c - 축 결정성 정도를 나타내는 θ - 록킹 곡선의 반폭치를 계산하여 도 2에 표시하였다. 기판 예열 온도 550℃의 경우 RF 전원 60 W에서 0.44 ° 되는 값이 80W에서 0.15 ° 까지 감소하여 가장 좋은 결정성을 보이다가 큰 RF 파워에서는 약간씩 증가하여 120W에서는 0.28 ° 까지 증가하였다. 한편 기판온도 600℃의 경우 120 W에서 0.13 ° 까지 아주 작은 반폭치를 보여주고 있다. 도 3은 기판으로 사용한 사파이어 단결정과 ZnO 박막사이의 성장관계를 보여주는 것으로 사파이어 기판은 3 - 중첩 대칭 (3 - fold symmetry)를 보이는 반면 ZnO (012) 면은 6 - 중첩 대칭 (6 - fold symmetry)으로 성장하였음을 보여주고 있으며 ZnO가 사파이어 기판에 대하여 30 ° 회전하여 C - 축으로 성장하였음을 보여주고 있다.

도 4는 성장된 박막의 결정성 정도를 알아볼 수 있는 고에너지 이온 채널링 스펙트럼인 RBS 채널링 스펙트럼이다. 우선, (a)는 기판온도 600℃, RF 파워 60W 및 80W에서 증착된 ZnO 박막에 대하여 실시된 RBS 채널링 스펙트럼 데이터를 보여주고 있다. 60W의 경우 (□)와 80W의 경우 (○)의 경우 모든 박막 표면에는 50% 정도의 채널링 수율을 보이지만 사파이어와의 계면에서는 60W의 경우 거의 채널링되지 않음을 보여주고, 80W의 경우 약간의 채널링을 보여준다. 이에 비하여 RF 전원 120 W, 기판온도 600℃에서 성장된 ZnO 박막 [(b)의 경우]의 결정성 정도를 2 MeV $^4He^{2+}$ 이온을 사용한 RBS 채널링 스펙트럼을 이용하여 채널링 실험을 한 결과, 램덤 (random) 방향으로 입사시킨 $^4He^{2+}$ 의 되튕김 이온 수와 정렬 (aligned)시켜서 얻은 되튕킴 이온 수와의 비를 나타내는 채널링 수율 최소값이 5% (일반적으로 Si 단결정의 경우 4% 정도임)로, 결정성 정도가 매우 우수한 것으로 측정되었다.

이어서 40 mW He - Cd 레이저 (λ ="325" nm)를 이용하여 상온에서 측정한 PL 특성 스펙트럼을 도 5에 나타내었다. 도 5에서 보듯이 RF 전원 60 W, 550℃에서 증착된 ZnO의 경우 약간의 넓은 딥 - 레벨 발광이 2.4 - 2.6 eV 사이에서 관측되는 것을 제외하고는 모두 3.3. eV 근처에서 NBE UV 발광이 관측된다. 각각 UV 발광의 위치는 기판온도 550℃의 경우 3.302 eV (60 W), 3.361 eV (80 W), 3.365 eV (100 W), 3.37 eV (120W), 그리고 600℃의 경우 120℃에서 3.3705 eV 등으로 나타나서 120W, 550 - 600℃ 에서는 이상적인 벌크 ZnO 값과 거의 일치하는 것을 알 수 있다.

도 6의 경우 도 5에서 구한 PL UV 피크의 반폭치를 나타낸 그림이다. 기판온도 550℃의 경우 RF 전원 60W (123 meV), 80W (133 meV), 100W (103 meV), 그리고 120W (89 meV) 등으로 측정되었으며, 기판온도 600℃, RF 전원 120 W에서는 79 meV로 이제까지 어느 방식으로 제작된 ZnO 박막의 발광 피크 중 상온에서 가장 좁은 반폭치를 보이는 우수한 박막을 얻었다.

도 7의 경우 기판의 온도를 500℃로 유지한 상태에서 제작된 ZnO 박막으로부터 얻은 PL 스펙트럼이다. 그림에서 보는 바와 같이 NBE의 반폭치가 70 meV 정도의 아주 우수한 광특성을 보여 주고 있다.

실시예 2: ZnO/사파이어 (0001)

고주파 출력: 120 W

플라즈마 분위기 가스: Ar:O_2 ="1:1" - 4:1, 총압력: 10 mTorr

기판: Al_2O_3 (0001) 단결정 (크기:5 mm x 5 mm)

기판예열온도: 600℃

타겟: 상업적 품위를 갖는 소결 ZnO (99.999%)

박막의 두께: 0.1 - 1 ㎛

타겟까지의 거리: 60 mm

도 8은 실시예 2의 조건에 따라 성장된 ZnO 박막의 PL 특성 곡선이다. 위의 조건에서 보듯이 아르곤과 산소의 분압이 1:1에서 4:1까지 변화하면서 극 특성을 보면 4:1의 분압비에서 딥 레벨 발광이 관측된다. 즉 1:1 - 3:1까지의 경우 깨끗한 NBE만이 관측되다가 4:1에서 deep level emission이 증가하는 것은 상대적으로 산소의 양이 적어서 산소 결핍에 의한 원인으로 생각된다. 따라서 양질의 ZnO 박막 제작에 적합한 아르곤:산소의 분압비는 1:1 - 3:1 영역으로 생각된다.

실시예 3: ZnO/Si (100)

고주파 출력: 60 W

plasma 분위기 가스: Ar:O_2 ="1:1" - 4:1, 총압력 10 mTorr

기판: Si(100) 웨이퍼 (크기: 10 mm x 10 mm)

기판예열온도: 550 - 650℃

타겟: 상업적 품위를 갖는 소결 ZnO (99.999%)

박막의 두께: 0.1 - 1.5 ㎛

Target까지의 거리: 60 mm

위의 조건하에서 자연 산화물이 존재하는 Si(100) 웨이퍼를 세척하여 N_2 분위기에서 진공조에 설치하고 진공조를 배기한 후 ZnO 박막을 증착하였다. 이제까지 Si 결정위에 ZnO를 증착한 후 발광특성을 조사한 연구들 가운데 상온에서 딥-레벨 발광이 거의 없는 NBE만의 발광이 관측된 예는 없다. 도 9는 위의 실시예 3 조건으로 1시간 증착한 ZnO 박막의 발광 특성을 He-Cd 레이저 (λ="365" nm, P="4" mW)로 여기시켜 얻은 PL 특성 곡선이다. 딥-레벨 발광이 거의 없고 3755Å (3.302 eV)에서만 깨끗한 NBE 발광 피크가 관측되었다. 이 때의 반폭치는 93.52 meV로 매우 광특성이 우수한 ZnO 박막을 제작할 수 있었다.

Si (100)의 경우 ZnO와 격자 부정합도가 ZnO/사파이어의 16.7%에 비하여 커서, 그 계면에서 생기는 결함 밀도가 클 것임에도 불구하고 NBE 발광이 관측되는 것으로 보아 격자 부정합도가 큰 다른 단결정 위에 ZnO를 버퍼층으로 또는 직접 증착하여 발광특성이 좋은 박막을 제작할 수 있다고 본다.

발명의 효과

본 발명에 따르면, 상온에서 딥-레벨 발광이 전혀 없고 단지 NBE만이 관측될 수 있는 양질의 ZnO 박막을 경제적으로 제조할 수 있어서, 종래의 III-V족 화합물인 GaN를 대체할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

진공 챔버내로 소정 비율의 Ar, O_2 가스를 1 내지 500 mTorr 이하의 챔버내 진공도를 유지하도록 도입하고, 기판을 예열하고, 기판 위에 설치되는 원자 라디칼원으로부터 C 및 N을 도입하면서 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 기판 위에 ZnO 단결정 박막을 증착한 후, 상기 ZnO 박막 증착시 사용하였던 챔버내 산소 분압을 유지하면서 상기 기판을 서냉시키는 것을 특징으로 하는 상온에서 작동하는 자외선 수광, 발광 소자용 ZnO 박막의 제조방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 Ar/O_2 비율은 4/1 미만인 것을 특징으로 하는 상온에서 작동하는 자외선 수광, 발광 소자용 ZnO 박막의 제조방법.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 상기 Ar/O_2 비율은 1/1 내지 3/1인 것을 특징으로 하는 상온에서 작동하는 자외선 수광, 발광 소자용 ZnO 박막의 제조방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 기판은 500 내지 650℃의 온도범위까지 예열되는 것을 특징으로 하는 상온에서 작동하는 자외선 수광, 발광 소자용 ZnO 박막의 제조방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 상기 RF 마그네트론 스퍼터링법에서 타겟에 인가되는 유효 단위 면적당 에너지 밀도는 3.9 - 7.4 W/cm^2 인 것을 특징으로 하는 상온에서 작동하는 자외선 수광, 발광 소자용 ZnO 박막의 제조방법.

청구항 6.

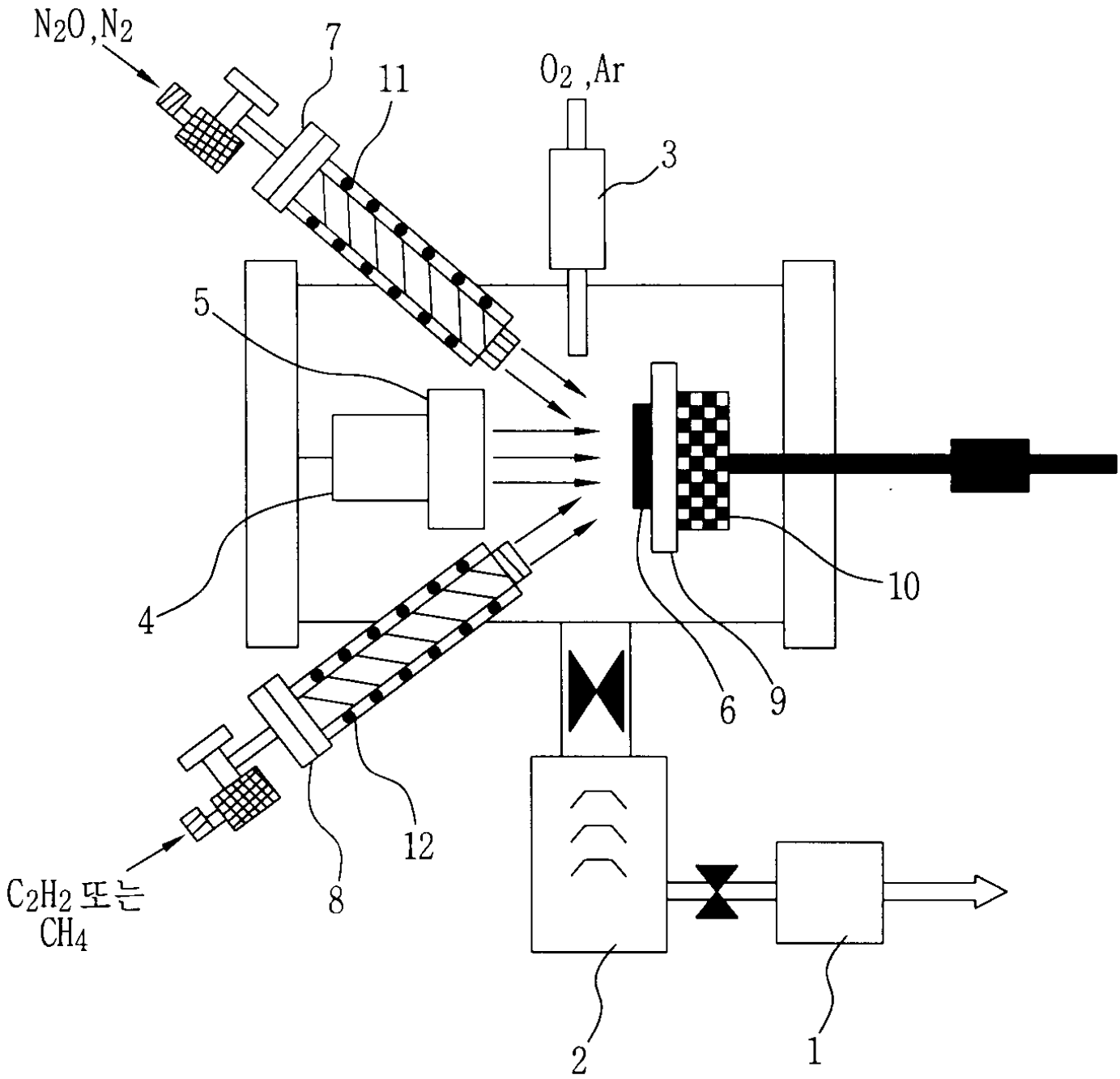
제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기판은 Al_2O_3 단결정 기판, Si과 같이 ZnO와 격자 부정합도가 큰 단결정 기판 및 ZnO를 버퍼로 사용하는 기판 중 선택되는 어느 한 기판인 것을 특징으로 하는 상온에서 작동하는 자외선 수광, 발광 소자용 ZnO 박막의 제조방법.

청구항 7.

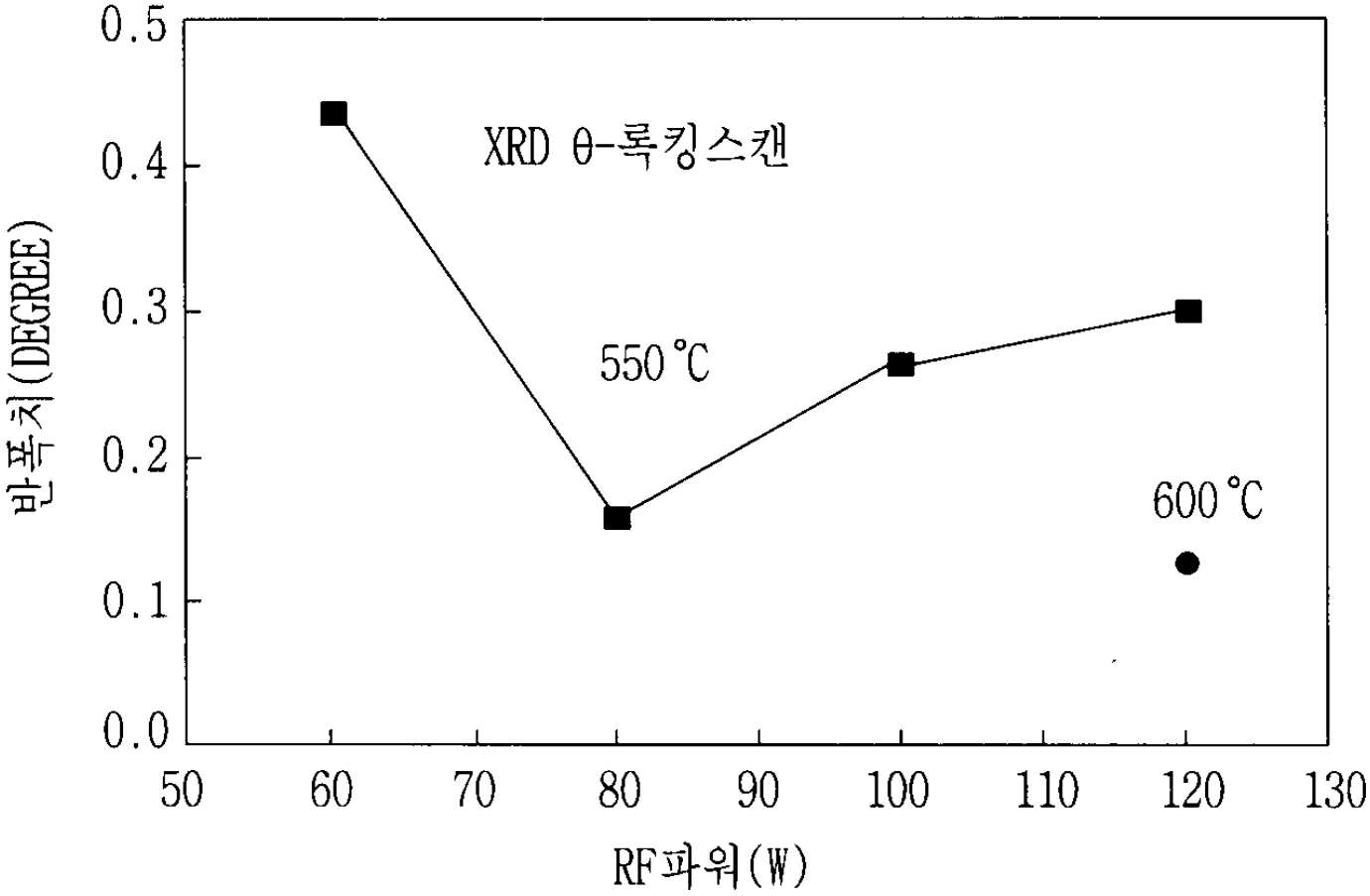
타겟과 기판이 수평으로 배치되고, p-형 도핑을 위한 원자 라디칼원을 기판 위쪽에 설치한 것을 상온에서 작동하는 자외선 수광, 발광 소자용 ZnO 박막 제조를 위한 RF 마그네트론 스퍼터링 장치.

도면

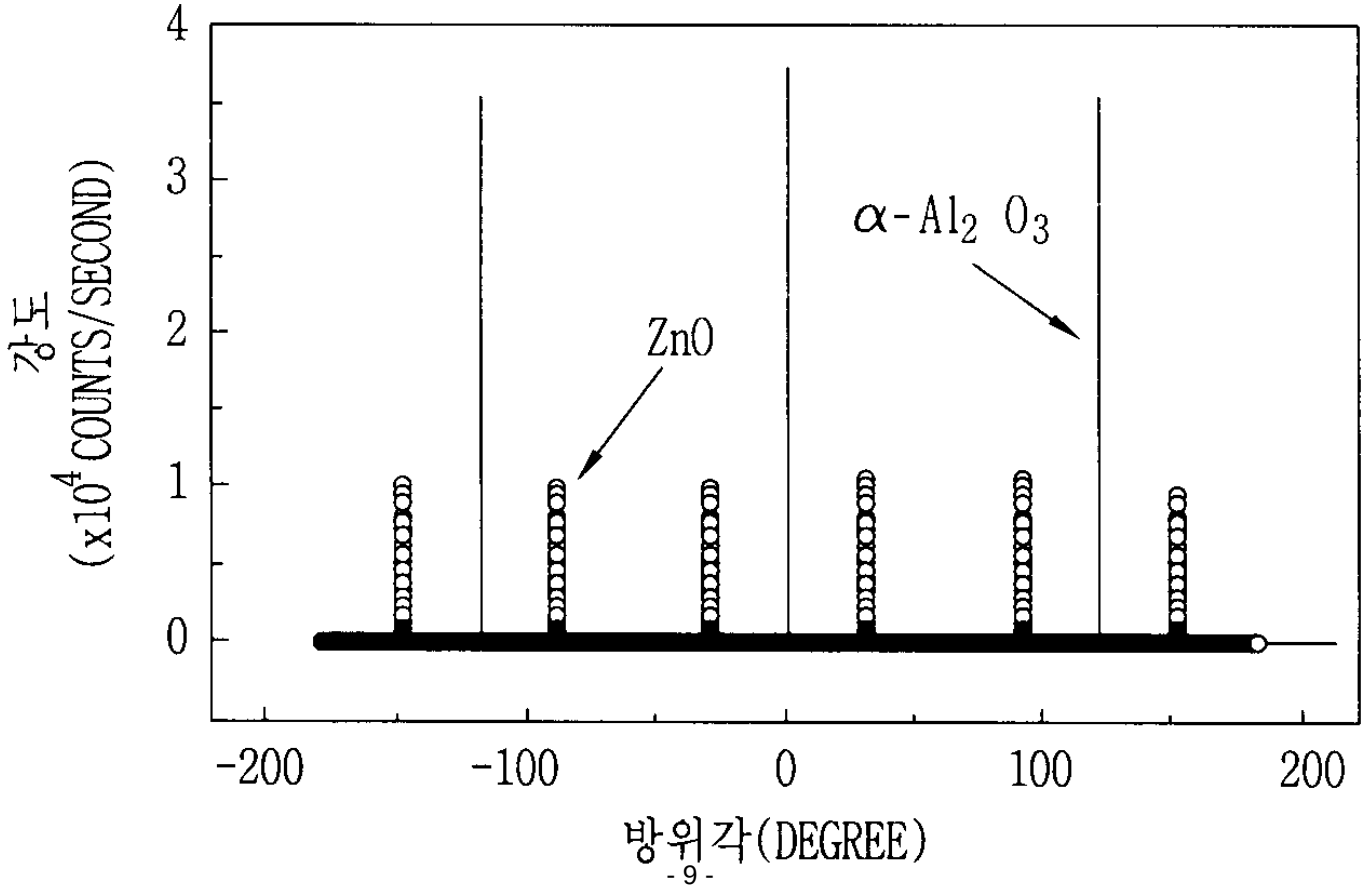
도면 1



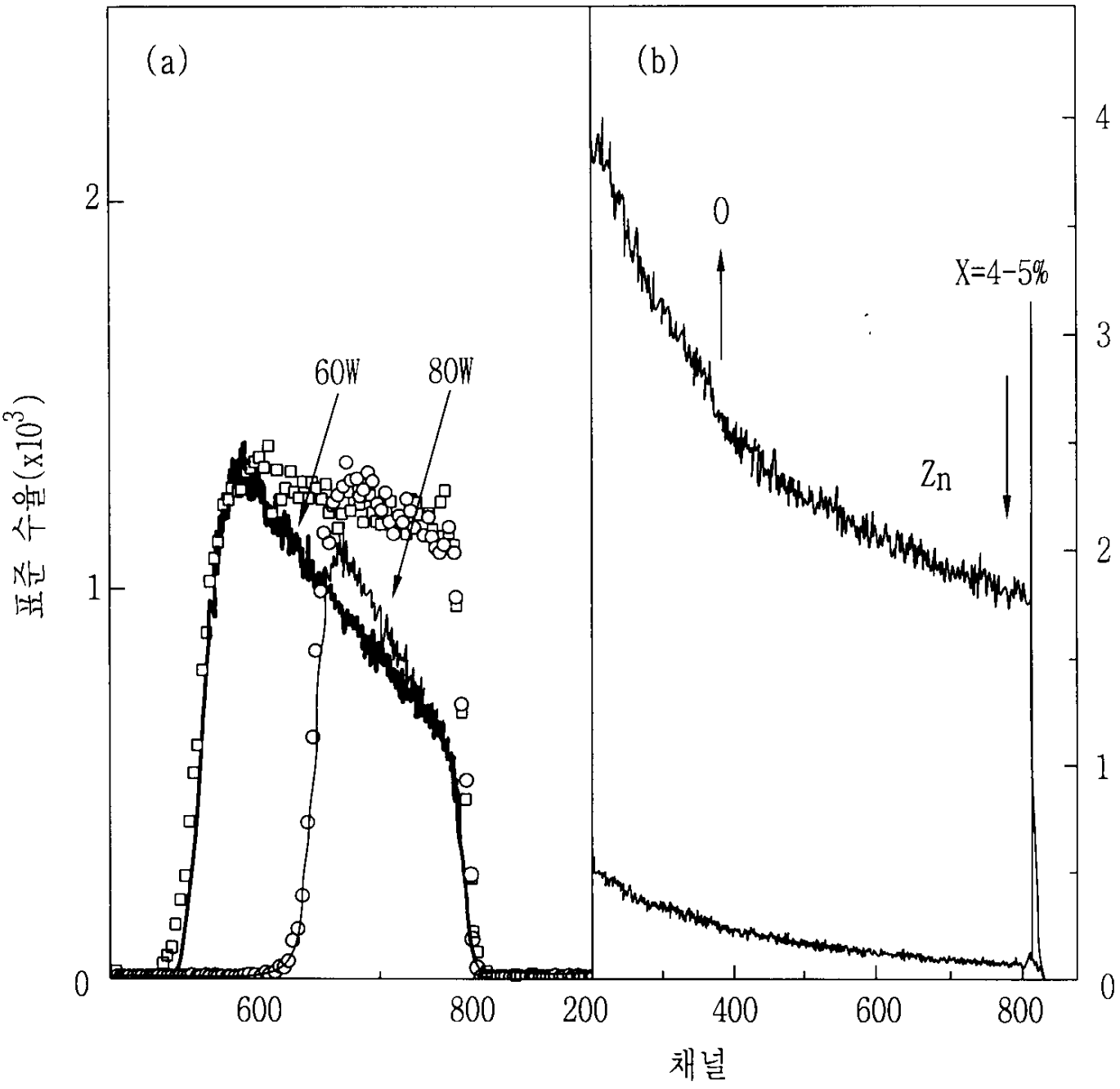
도면 2


0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
반폭치(DEGREE)
XRD θ-록킹스캔
550℃
600℃
50
60
70
80
90
100
110
120
130
RF파워(W)

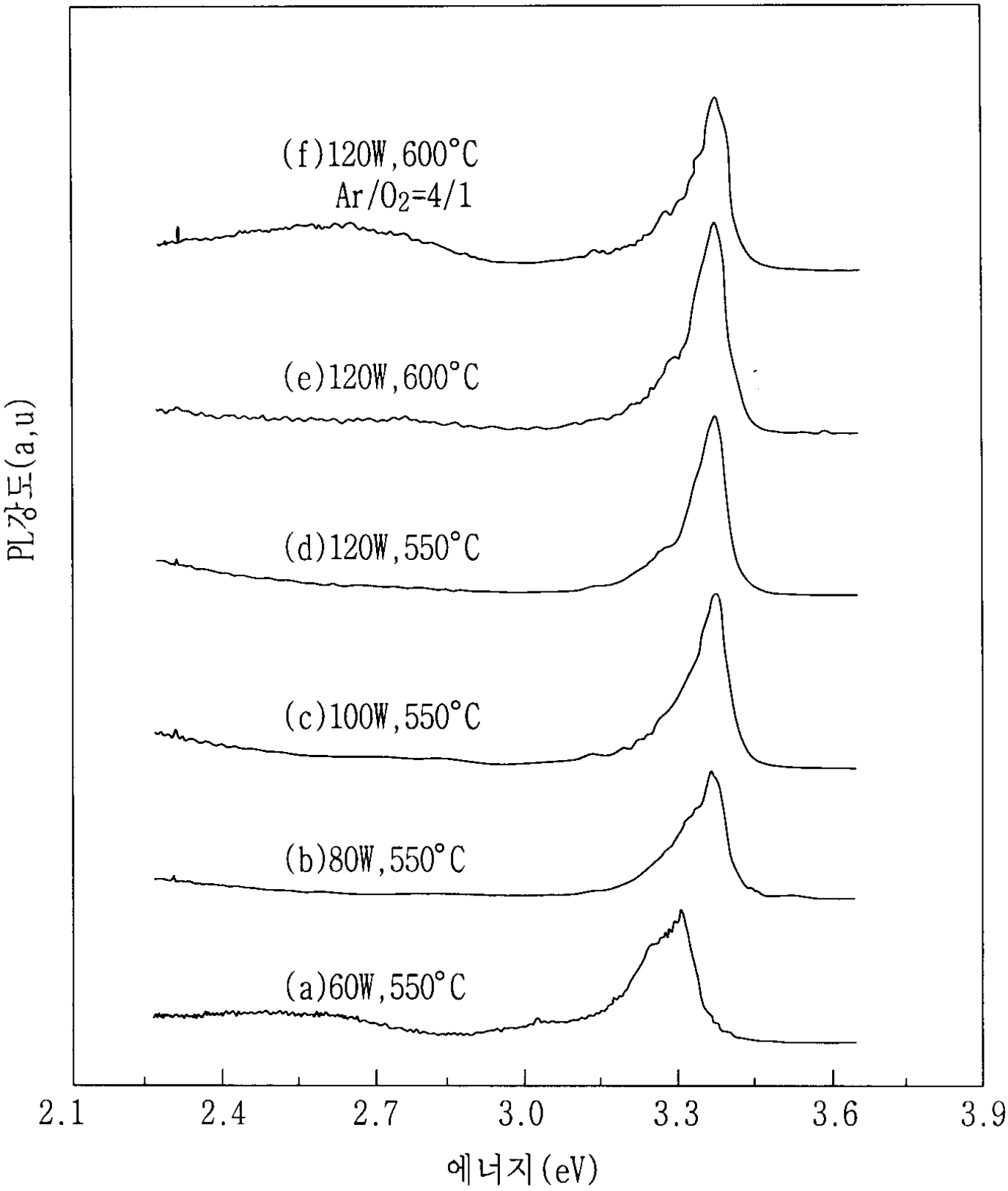
도면 3


4
3
2
1
0
강도
(x10⁴ COUNTS/SECOND)
α-Al2 O3
ZnO
-200
-100
0
100
200
방위각(DEGREE)

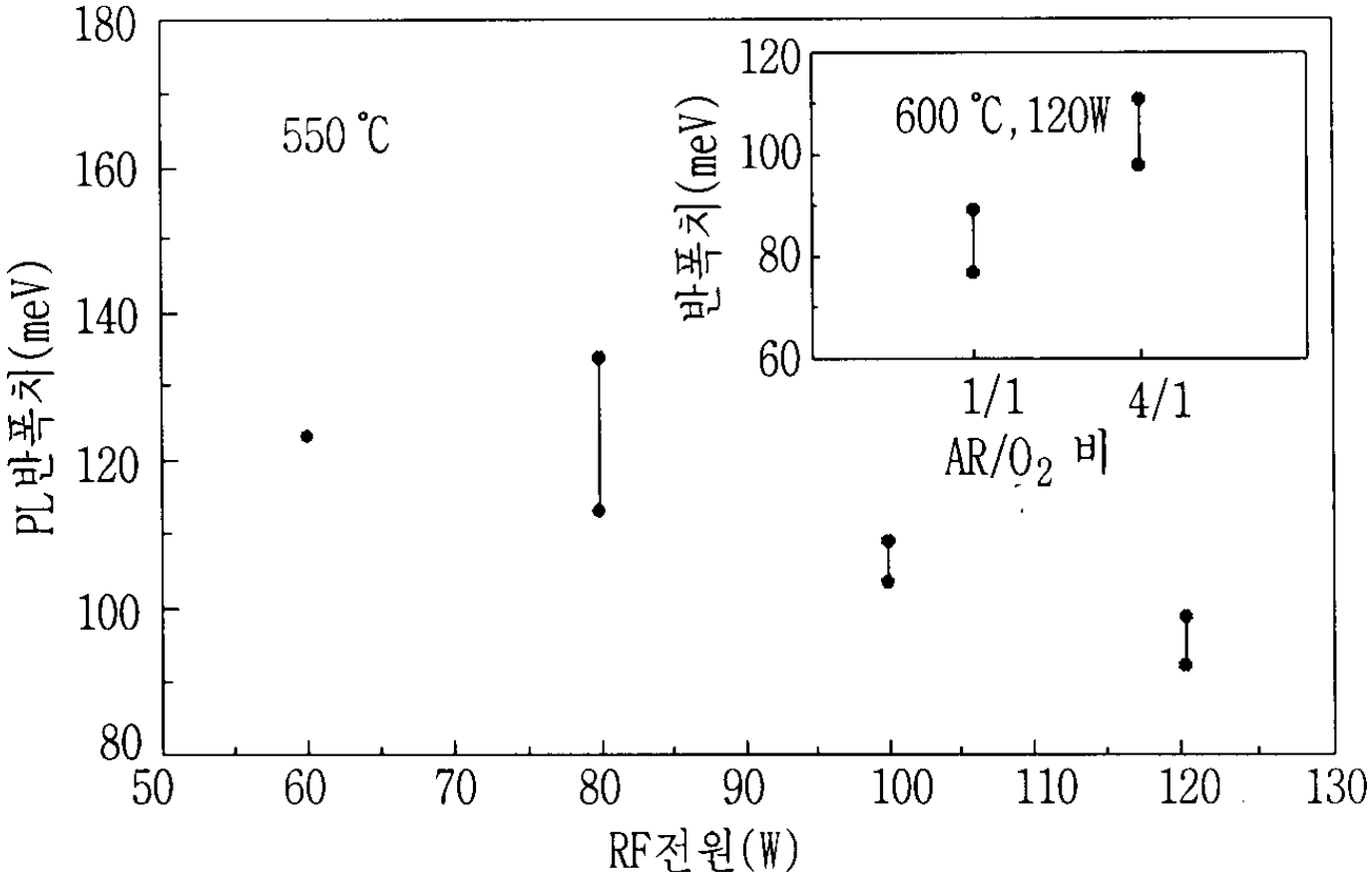
도면 4



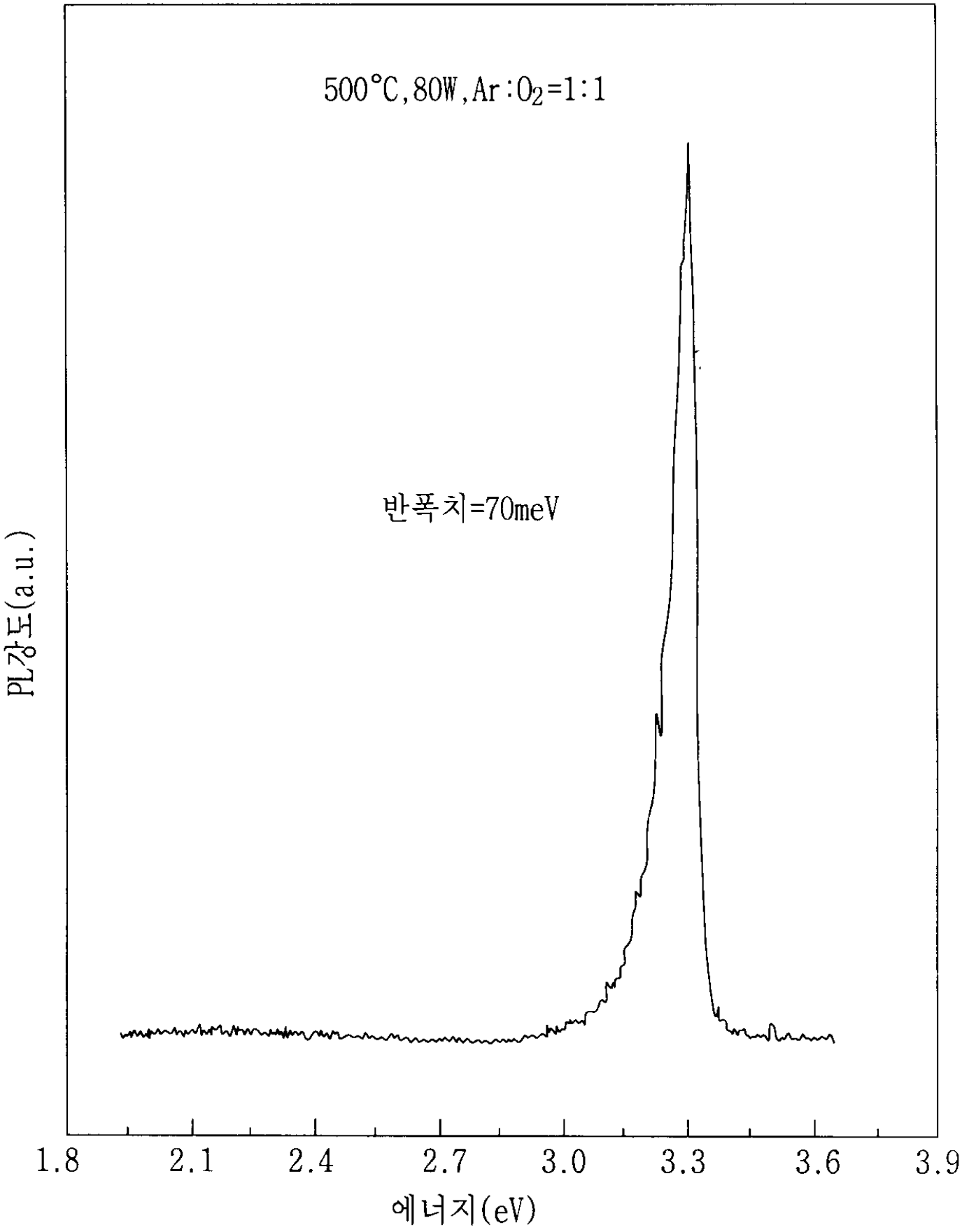
도면 5


(f)120W,600°C
Ar/O2=4/1
(e)120W,600°C
(d)120W,550°C
(c)100W,550°C
(b)80W,550°C
(a)60W,550°C
PL강도(a,u)
2.1
2.4
2.7
3.0
3.3
3.6
3.9
에너지(eV)

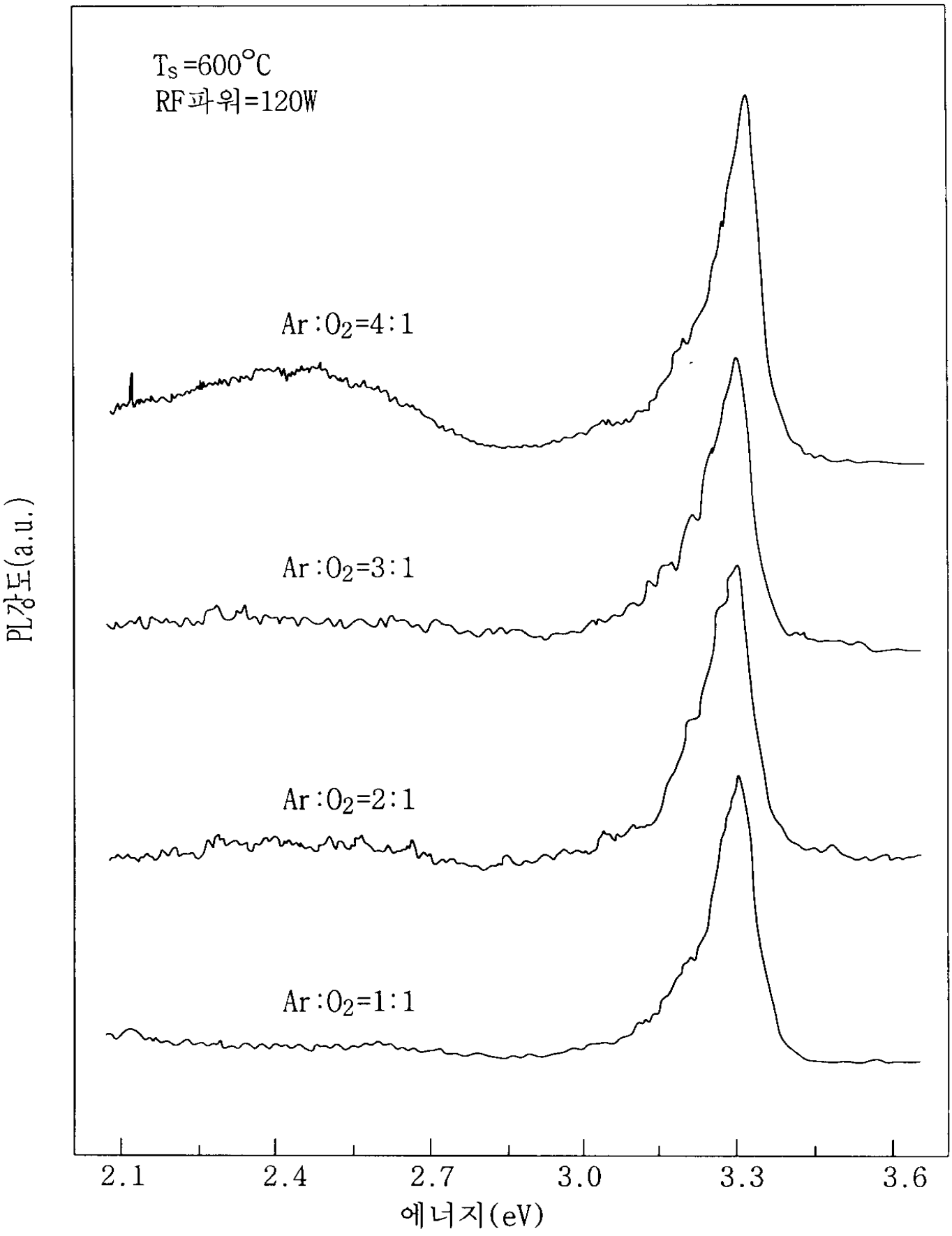
도면 6


550 ℃
600 ℃, 120W
PL반폭치(meV)
반폭치(meV)
RF전원(W)
AR/O2 비
1/1
4/1
180
160
140
120
100
80
50
60
70
80
90
100
110
120
130

도면 7



도면 8


Ts=600°C
RF파워=120W
Ar:O2=4:1
Ar:O2=3:1
Ar:O2=2:1
Ar:O2=1:1
PL강도(a.u.)
2.1
2.4
2.7
3.0
3.3
3.6
에너지(eV)

도면 9