XRD와 XPS를 사용한 산화아연 박막의 결함형성과 산소연관 결함사이의 상관성

오데레사[†]
청주대학교 반도체공학과

Correlation between Oxygen Related Bonds and Defects Formation in ZnO Thin Films by Using X-ray Diffraction and X-ray Photoelectron Spectroscopy

Teresa Oh[†]

Department of Semiconductor Engineering, Cheongju University

(2013년 8월 3일 접수 : 2013년 9월 24일 최종수정 : 2013년 9월 30일 채택)

Abstract To observe the formation of defects at the interface between an oxide semiconductor and SiO₂, ZnO was prepared on SiO₂ with various oxygen gas flow rates by RF magnetron sputtering deposition. The crystallinity of ZnO depends on the characteristic of the surface of the substrate. The crystallinity of ZnO on a Si wafer increased due to the activation of ionic interactions after an annealing process, whereas that of ZnO on SiO₂ changed due to the various types of defects which had formed as a result of the deposition conditions and the annealing process. To observe the chemical shift to understand of defect deformations at the interface between the ZnO and SiO₂, the O 1s electron spectra were convoluted into three sub-peaks by a Gaussian fitting. The O 1s electron spectra consisted of three peaks as metal oxygen (at 530.5 eV), O²⁻ ions in an oxygen-deficient region (at 531.66 eV) and OH bonding (at 532.5 eV). In view of the crystallinity from the peak (103) in the XRD pattern, the metal oxygen increased with a decrease in the crystallinity. However, the low FWHM (full width at half maximum) at the (103) plane caused by the high crystallinity depended on the increment of the oxygen vacancies at 531.66 eV due to the generation of O²⁻ ions in the oxygen-deficient region formed by thermal activation energy.

Key words ZnO, defect, metal oxygen, O 1s orbital spectra, oxygen vacancy.

1. 서 론

가장 널리 사용되는 투명전극으로 ITO(Indium Tin Oxide)는 인듐의 독성, 저온 증착의 어려움, 스퍼터링시 음이온 충격에 의한 막 손상으로 저항이 증가하며, 디스플레이의 투명전극으로 사용될 경우 400 °C정도의 높은 온도에 장시간 노출시 열화로 인한 광학적 특성이 변한다.^{1,2)} ZnO 계열의 산화물반도체는 이러한 문제 해결의 대안으로 제시되었다. ZnO는 넓은 밴드갭에너지(3.3 eV)와 높은 엑시톤 결합 에너지(60 meV)를 가지며 대면적 합성이 가능하여 ultra violet light 센서, light emitting

diode(LED) 그리고 디스플레이 등에 쓰여지며, 광학적 특성의 개선을 위하여 효율을 향상 시키려는 연구가 진행되고 있다.³⁻⁶⁾ 일반적으로 ZnO는 격자틈새 Zn 이온(Zn²⁺)이나 산소 빈자리이온(Vo²⁺) 등과 같은 자연적인 도너 이온의 존재로 인한 n-형 전도특성을 나타낸다. 또한 억셉터 이온의 낮은 도핑 용해도, 결정 내에서 도핑된 억셉터의 복합체 형성, 그리고 도핑된 도펀트가 격자 틈새 자리에 위치함으로써 발생하는 전기적인 비활성화는 p-형 전도특성의 ZnO 박막의 형성을 어렵게 한다. ZnO내 생성되는 결함으로써 deep impurity level과 native defects (O vacancy, Zn interstitial, Zn anti-site)는 자연적으로

[†]Corresponding author
E-Mail : teresa@cju.ac.kr (Teresa Oh, Cheongju Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ZnO가 n-type 특성을 가지게 만들 뿐만 아니라 hole을 상쇄시켜 p-type 반도체 특성확보를 어렵게 하는 것으로 알려져 있다.^{7,8)} 고저항체로서 높은 비저항을 갖는 벌크 상태의 ZnO는 박막화 과정에서 Zn과 O의 비율이 1:1을 벗어나 비화학양론적인 구조를 갖는다. 따라서 Zn 침입형 원자나 산소공공과 같은 결함들을 결정 내에 포함하고 있으며, 이들 결정 결함들은 이온화 반응을 거쳐 전자를 생성하여 전기전도에 기여하게 된다. 여기에 인위적으로 도너 불순물을 도핑하여 ZnO 입자내의 도너 상태 밀도를 증가시켜 전기적 특성을 향상시킨다. 그러나 투명 전도성 박막은 기판 물질의 특성에 따라서 결정성이 달라지며, 격자상수 차이로 인한 접합부분의 계면저항이 높아 효율이 떨어지고 따라서 이동도가 떨어지는 단점이 있다.⁹⁻¹¹⁾ 그래서 이동도를 높이기 위해서는 서로 다른 물질이 만나는 계면에서 결정성의 불일치를 최소화하도록 해야 한다. ZnO 박막에서 산소에 의한 결합의 형성은 박막내의 deep impurity level과 연관되어 있으며, 결정성이 떨어지는 원인으로 알려져 있다. ZnO 박막을 이용하여 투명전극으로서 뿐만 아니라 투명 전도성 산화물(transparent conducting oxide: TCO) 박막 트랜지스터(transparent thin film transistors: TFTs)에도 적용하여 연구되고 있다. 반도체 전자소자의 동작원리는 주로 SiO₂ 산화 막과의 계면에 의한 결합의 증가로 인하여 저항이 증가한다. 따라서 전자소자 이동도의 향상과 계면저항을 감소시키기 위한 연구가 필요하며, 산소와 관련된 결합으로 산소공공과 금속성 원자주변에 존재하는 산소이온에 의한 격자틈새 Zn 이온(Zn²⁺)이나 산소 빈자리이온(Vo²⁺) 등과 같은 자연적인 도너 이온들과 관련된 결함들이 결정성에 미치는 영향에 대한 연구를 통하여 투명반도체를 이용한 전자소자의 이동도 향상에 기여할 수 있다.¹²⁻¹⁴⁾ 전자소자의 전자방사능력은 접합계면의 결함들과 관련이 있으며, 즉 전자소자의 이동도에 영향을 주고 있다.¹⁵⁾ 그러므로 다양한 형태의 결함들이 생성원인과 효과에 대한 명확한 연구가 필요하다.

본 연구에서 ZnO 산화물 반도체 물질의 계면 특성의 변화에 따라 생성되는 결합의 특성을 조사하기 위해서 ZnO를 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 박막을 성장시켰으며, 열처리를 통하여 계면의 특성을 변화시켰다. 모든 박막들은 XRD, XPS를 이용하여 물리적 화학적인 특성을 분석하였다. 서로 다른 박막들 사이에서 생성되는 결합의 특성과 박막의 물리적 화학적 특성 변화 사이의 상관성을 분석하였다. ZnO 박막의 결함들은 산소공공에 의한 결합 및 metal oxygen(Zn interstitial)에 의한 결합, OH그룹에 의한 결함들이 있으며, SiO₂/Si 기판 위에 여러 가지 조건에서 처리된 ZnO 박막과의 상관성에 대하여 분석하였다.

Table 1. Experimental conditions.

Target	ZnO
Substrate	p-Si and SiO ₂ /Si
Oxygen gas flow	30, 50, 70 sccm
Deposition time	10 minute
Annealing	Vacuum, 300 °C
Deposition	RF magnetron sputtering
Analyzer	XRD, XPS

2. 실험 방법

p-Si기판은 유기물과 산화물을 제거하기 위해 RCA 클리닝과정을 거쳐 준비하였다. 기판의 특성과 열처리효과에 대한 영향을 알아보기 위해서 ZnO박막은 radio frequency(RF) magnetron sputtering방법으로 실리콘 기판과 SiO₂/Si 기판 위에 증착 하였으며, 300도에서 저 진공 중에서 30분간 열처리를 실시하였다. 타겟은 ZnO(99.999 % wt) 을 사용하였으며, 초기 압력은 4.5×10^{-5} Torr이고, 증착 중 압력은 $1.2 \sim 1.3 \times 10^{-3}$ Torr 였다. 플라즈마 반응을 위해서 산소를 30, 50, 70 sccm을 각각 10분동안 흘려주었으며, RF 파워는 13.56 MHz, 100 W 였다. ZnO 박막의 특성과 열처리 온도에 따른 특성을 분석하기 위해서 XRD(X-ray diffraction, XDS2000)와 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, ESCALAB210)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

ZnO기반의 산화물 반도체가 트랜지스터에 적용되고 있으며, ZnO 박막의 경우 결정성이 전도도와 밀접한 관계가 있다. 따라서 박막의 기판의존성을 살펴보기 위해서 Si 웨이퍼와 SiO₂/Si 기판 위에서의 결정성을 분석하였다.

Fig. 1은 실리콘 웨이퍼 위에 증착한 ZnO 박막의 XRD 데이터를 나타내고 있다. Fig. 1(a)에서 ZnO/Si의 XRD 패턴은 ZnO (002)와 ZnO (103) 면에 대하여 34°와 62° 근처에서 강한 peak이 보여지는 Wurtzite 구조의 결정성의 박막임을 알 수 있게 한다. Fig. 1(b)는 ZnO 증착 후 진공 중에서 온도에 따른 (002)/(103)의 비를 나타내며, 온도가 올라갈수록 (002)/(103)의 비가 커지면서 결정성이 더 높아지는 것을 알 수 있다. 기판의 종류에 따른 특성을 알아보기 위해서 SiO₂/Si 위에 증착한 ZnO 박막의 XRD 특성을 살펴보았다.

Fig. 2는 SiO₂/Si 위에 증착한 ZnO 박막의 XRD 데이터이다. ZnO를 증착하기 위하여 산소를 30 sccm, 50 sccm 그리고 70 sccm 을 흘려주었다. 그림 (a), (b), (c)

Fig. 1. XRD diffraction patterns of the ZnO film deposited on Si wafer as a function of annealing temperature.

Fig. 2. XRD patterns at 33.4°, 61.7° and 69.2° of deposited and annealed ZnO films prepared on SiO_2/Si substrate by pulsed laser deposition.

Fig. 3. XRD diffractogram of ZnO/ SiO_2 /Si films, (a) comparison with deposited and annealed films, (b) FWHM at 69.1° of ZnO grown at RT and 300 °C during the post annealing process.

는 ZnO를 증착한 박막의 특성이며, (d), (e), (f)는 열처리 후의 박막의 특성을 나타낸다. Fig. 2(c)와 Fig. 2(f)에 삽입된 그림을 보면 69° 근처에서 강한 peak가 나타나고 34°와 62° 근처에서는 상대적으로 peak의 강도가 약하여 peak를 확인할 수 없는 것을 알 수 있다. SiO_2 과 ZnO 박막 사이에서 생긴 결합에 의한 결합상수 불일치에 의하여 결정성이 많이 없어진 것을 알 수 있다.

Fig. 2(a)에서 산소 70 sccm의 유량에서는 34° 근처에서 peak가 생성된 것으로 보아 반응가스인 산소의 양이 많을수록 결정성장이 잘 이루어지는 것을 알 수 있다. 또한 실리콘 위에서 ZnO는 33.6°, 34°, 35.1°에서 peak가 나타났지만 SiO_2 위에 증착한 ZnO에서는 33.1°로 peak의 위치가 낮은 쪽으로 이동하였다. 그러므로 ZnO 박막은 SiO_2 위에서 결정성이 낮아지면서 계면에서 많

은 결합들이 존재한다는 것을 알 수 있다. Fig. 2(b)와 Fig. 2(e)에서 61°근처에서는 열처리 후 산소의 유량이 많은 ZnO 박막에서 높은 쪽으로 이동하는 것으로 보아 역시 산소의 유량이 많은 경우 결정성이 상대적으로 우수해진다. Fig. 2(c)와 Fig. 2(f)에서도 61°근처에서는 열처리 후 산소의 유량이 많은 경우 peak이 높은 쪽으로 이동하는 것으로 보아 상대적으로 결정성이 우수해진다.

Fig. 3은 열처리 후 산소의 유량비에 따른 ZnO 박막의 peak의 변화를 나타내는 것으로 반축 폭의 변화를 알 수 있다. Fig. 3(b)로부터 산소의 유량이 많은 70 sccm 인 박막에서 반축 폭이 감소하였으며, 이러한 특성은 결정성이 더욱 좋아졌다는 것을 의미한다. 특히 산소유량이 50 sccm인 경우에서 열처리 후 peak이 약해지거나 없어지는 현상이 나타나서 비정질 특성이 나타나는 현상에서 XPS에서 산소관련 데이터의 변화에 대하여 살펴 보았다.

Fig. 4는 SiO₂/Si 위에 증착한 ZnO 박막의 300도 열처리 후의 531 eV 근처의 O 1s 오비탈 스펙트라의 변화를 나타내고 있다. ZnO의 본래의 결합으로서 산소공공은 산소의 유량이나 열처리 과정에서 그 함량비가 변하는 것을 알 수 있다. Fig. 4(a)에서 보듯이 O 1s 결합에너지는 가우시안 방법에 의해 3가지 결합이 존재하는 디컨벌루션 방법을 통하여 금속성 원자주변에 존재하는 산소이온에 의한 metal oxygen(Zn interstitial)과 산소결핍 반응에 의한 산소공공(oxygen vacancy)과 표면에서 산소와의 결합에 의한 OH 결합 3가지 결합으로 구성된다. 산소의 유량이 많을수록 O 1s 결합에너지의 위치는 높은 쪽으로 이동하고 있다. 이온화 과정 중에 나타나는 metal oxygen으로서 서로 다른 원소들간의 간극은 이온결합이

이루어진 상태가 아니기 때문에 결합길이는 최대한 멀리 떨어져 있고 상호연관성이 미약하여 결합에너지가 작아진다고도 할 수 있다. XRD에서 보았듯이 50 sccm 샘플과 70 sccm 샘플의 열처리 후의 결과는 다른 양상을 나타내는 것을 확인하였듯이 Fig. 4(b), (c), (e), (f)에서도 마찬가지였다. Fig. 4(c), (e)와 같이 비정질 특성이 증가하는 박막에서 metal oxygen peak의 상대적인 면적이 증가하였고 반축 폭이 증가하였다. 그러나 Fig. 4(b), (f)에서와 같이 상대적인 결정성이 증가하는 박막에서 peak은 높은 결합에너지 쪽으로 이동하면서 반축 폭은 감소하였다. 따라서 ZnO 박막은 결합이 증가할수록 결정성이 감소하고 XRD나 XPS분석에서 낮은 각도, 낮은 결합에너지 방향으로 이동하고 반축 폭은 서서히 증가한다는 것을 알 수 있다. 이렇게 결정성이 감소하는 이유는 전자를 많이 갖는 주변의 금속원소에 의한 산소와의 이온결합이 증가하기 때문이며, SiO₂/Si 위에 증착한 ZnO 박막은 SiO₂표면에서 전자와 홀에 의한 이온결합이 증가하면서 많은 결합들을 포함하게 된다는 것을 확인할 수 있다. 50 sccm의 샘플인 경우 열처리 후 결정성이 감소하나 70 sccm인 경우 결정성이 오히려 증가하여 전자소자 제작에 좋은 특성을 갖는 것을 알 수 있다. 따라서 전자소자에 적합한 특성으로 ZnO를 증착하는 산소의 유량이나 열처리 온도에 대한 최적화 조건을 찾아내는 것이 중요하다.

Fig. 5는 SiO₂/Si 위에 증착한 ZnO 박막의 300도 열처리 후의 1021.7 eV 근처의 Zn 2p 결합에너지에 대한 분석 데이터이다.

Fig. 5(a)는 산소의 유량이 증가할수록 결합에너지의 위치가 높아지고 있다. 열처리를 하게 되면 Fig. 5(b)에서

Fig. 4. O 1s XPS spectra of ZnO grown at RT and 300 °C post annealing.

Fig. 5. Zn 2p XPS spectrum of ZnO films with various oxygen pressure and after annealed at 300 °C, (a) as deposited films, (b) annealed films, comparison between RT and annealing treatment at samples with (c) O₂=30 sccm, (d) O₂=50 sccm, (e) O₂=70 sccm.

Fig. 6. Correlation between 61.7° in XRD diffractogram and in O 1s XPS spectra after annealing in ZnO with oxygen pressure of 50 sccm such as the disordering, (a) 61.7° in XRD, (b) O 1s XPS spectra.

보듯이 결정성이 낮아지는 50 sccm 샘플에서는 결합에너지 위치가 낮아지면서 peak의 강도가 넓고 커진다. 그러나 결정성이 높아지는 70 sccm 샘플에서는 결합에너지 위치가 높아지면서 peak의 강도는 작아진다. Fig. 5(c), (d), (e)는 각각의 샘플에 대한 열처리 후 비교를 나타낸다. ZnO 박막은 1021.7 eV에서 Zn 2p peak이 나타나며, 산소의 유량이 많은 샘플에서 결정성이 우수해지면서 1021.7 eV보다 높은 결합에너지 쪽으로 이동하는 것을 확인하였다. 다음 수식은 전자와 홀의 이온결합을 통하여 ZnO 결합을 이루거나 산소공공 결합을 나타내고 있다.

또한 ZnO 타겟에서 스퍼터링에 의한 플라즈마 에너지로부터 이온화과정을 거쳐서 산소공공의 결합을 만들어

내는 과정을 설명하고 있기도 하다.

Fig. 6은 산소의 유량이 50 sccm인 샘플에서 열처리 후 XRD와 O 1s 결합에너지를 나타내고 있으며, XRD분석에서 열처리 후 비정질 특성을 나타내며, XPS 분석에서 metal oxygen(Zn interstitial)의 증가에 의하여 O 1s peak이 낮은 쪽으로 이동하고 있으며, 반층 폭도 증가하는 것을 보여준다.

4. 결 론

광학소자에 많이 이용되고 있는 투명 전도성 산화막인 ZnO 박막을 스퍼터링 방법으로 증착하고 열처리를 하여 산소공공과 결정성과의 상관성을 조사하였다. ~수 nm 수준으로 박막의 두께가 얇아질수록 전자소자의 전기적인 특성은 계면에서 생기는 결함들에 의한 의존도가 높다.

따라서 결정성을 확인할 수 있는 XRD분석이나 분자들의 결합환경을 알 수 있는 XPS 분석은 아주 유용하다. 실리콘 웨이퍼 위에 증착한 ZnO 박막의 경우 열처리에 의해서 $33^{\circ}\sim 34^{\circ}$ 근처에서 peak이 관찰되며, 결정성이 우수해졌다. SiO_2/Si 기판 위에서 ZnO 박막을 증착 할 경우 XRD의 $33^{\circ}\sim 34^{\circ}$ 근처에서 피크가 관찰되지 않았으며, 산소의 유량을 다양하게 하여 SiO_2/Si 기판 위에 제작한 ZnO 박막을 열처리를 하여 계면에서 발생하는 결함으로써 metal oxygen(Zn interstitial), 산소공공(oxygen vacancy), OH 결합의 발생원인과 결정성에 대하여 조사였다. ZnO 박막의 결정성이 증가하면 XRD 분석에서 신호 성분의 peak의 강도가 높아졌으며, XPS 분석에 의하면 결합에너지가 높은 방향으로 화학적 이동을 하는 것을 확인하였다. 또한 산소공공과 관련된 peak이 증가하였다. 하지만 결정성이 떨어지면서 metal oxygen(Zn interstitial)의 peak이 증가하면서 XRD나 XPS 분석에서 신호 성분의 peak이 강도가 낮아지고 결합에너지가 낮은 방향으로 이동하였다. 산소의 유량이 50 sccm인 ZnO에서 열 처리 후 비정질 특성이 나타나는 것은 XRD에 분석 후 (103)면에서 peak이 나타나지 않는 것으로부터 비정질임을 알 수 있다. 따라서 ZnO (103)면은 산소공공과 관련된 결정면이며, 이온화에 따른 metal oxygen(Zn interstitial)에 의한 결함의 효과를 확인할 수 있는 결함 면임을 알 수 있다.

References

1. Hee Yeon Yang, Young Soo No, Jin Young Kim, and Tae Whan Kim, Jap. J. Appl. Phys., **51**, 06FG13 (2012).

2. M. S. Kim, K. G. Yim, D. Y. Kim, S. Kim, G. Nam, D. Y. Lee, S. O. Kim, J. S. Kim, J. S. Kim, J. S. Son, and J. Y. Leem, Electron. Mater. Lett., **8**, 75 (2012).
3. D. H. Lee, K. W. Kim, Y. S. Chun, S. S. Kim and S. Y. Lee, Curr. Appl. Phys., **12**, 1586 (2012).
4. Jang-Yeon Kwon, Do-Joong Lee and Ki-Bum Kim, Electron. Mater. Lett., **7/1**, 1 (2011).
5. H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda and H. Hosono, Appl. Phys. Lett., **78**, 1583 (2001).
6. Y. Ogo, H. Hiramatsu, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Kimura, M. Hirano and H. Hosono, Phys. Status Solidi A, **206**, 2187 (2009).
7. Chun-Chieh Lo, Tsung-Eong Hsieh, Ceram. Inter., **38**, 3977 (2012).
8. C. H. Ahn, Y. Y. Kim, D. C. Kim, S. K. Mohanta and H. K. Cho, J. Appl. Phys., **105**, 013502 (2009).
9. J. S. Park, W. J. Maeng, H. S. Kim and J. S. Park, Thin Solid Films, **520**, 1679 (2012).
10. S. W. Tsao, T. C. Chang, S. Y. Huang, M. C. Chen, S. C. Chen, C. T. Tsai, Y. J. Kuo, Y. C. Chen, W. C. Wu, Solid-State Electron., **54**, 1497 (2010).
11. S. Fernandez, A. Martinez-Steele, J. J. Gandia, F. B. Naranjo, Thin Solid Films, **517**, 3152 (2009).
12. H. Hosono, J. Non-Cryst. Solids, **352**, 851 (2006).
13. Y. S. Choi, J. W. Kang, D. K. Hwang and S. J. Park, IEEE Trans. Electron. Devices, **57**, 26 (2010).
14. Y. Liu, C. R. Gorla, S. Liang, N. Emanetoglu, Y. Lu, H. Shen and M. Wraback, J. Electron. Mater., **29**, 69 (2000).
15. Oleg Mitrofanov and Michael Manfra, J. Appl. Phys., **95**, 6414 (2004).