

수소 및 산소 첨가에 따른 산화아연막의 전기적, 광학적, 구조적 물성

방정환, 김원, 임현석, 박진석
한양대학교 전자전기제어계측공학과

Effects of oxygen and hydrogen additives on electrical, optical, and structural properties of ZnO films

Jung-Hwan Bang, Won Kim, Hyun-seok Uhm, Jin-Seok Park
Dept. of Electronic, Electrical, Control and Instrumentation Engineering, Hanyang University

Abstract - Effects of hydrogen and oxygen additives on structural, optical, and electrical properties of ZnO films were extensively examined. ZnO films were deposited using RF sputtering by varying the gas mixing ratio of H₂ and O₂. Optical transmittances at visible region, electrical resistivities, and micro-structures of ZnO films were characterized in terms of the kind and amount of additive gases. It was observed that the material properties of ZnO films required for their use in transparent thin film transistors, such as approximately 10³Ωcm in resistivity and higher than 85% in transmittance, can be achieved by controlling the gas mixing ratio of O₂/H₂ (sccm) in the range of 2/2~2/8.

1. 서 론

최근 평판 디스플레이 분야에서 특히 화두가 되고 있는 투명 전자소자는 가시광선(350~740nm) 영역에서 투명한 반도체, 금속 전극, 유전체 등의 물질들을 기반으로 제작되는 전자소자로서, 정보인식, 정보처리, 정보표시 등의 기능을 투명한 전자기기로 구현함으로써 기존의 불투명 반도체를 기반으로 한 전자소자가 가지고 있던 공간적, 시간적 제약을 이상적으로 극복할 수 있는 것으로 알려지고 있다.[1] 이와 관련하여, 기존의 투명 전도 산화막(transparent conductive oxide, TCO) 물질로서 가장 널리 사용되고 있는 ITO(indium tin oxide)는 지구상의 In 매장량의 고갈에 따른 가격상승과 소자 응용시 수소 플라즈마에 노출되는 경우 심각한 화학적 불안정으로 인하여 전기적, 광학적 물성이 변화하는 단점들로 인하여 새로운 대체 물질에 대한 요구가 대두되어 왔다. 여러 가지 대체 가능 물질 중에서 ZnO(zinc oxide)는 수소 플라즈마에 대하여 높은 안정성을 가지고 있고, 전기적, 광학적 물성이 우수하며, 낮은 기판 온도에서도 증착이 가능하기 때문에 ITO를 대체할 이상적인 재료로서 많은 연구가 진행되고 있다.[2-3] ZnO는 넓은 밴드갭(3.3~3.4eV)과 wurtzite 결정구조를 가지고 있는 II-VI족의 직접전이(direct transition)형 화합물 반도체 물질로서, 가시광선 영역에서 높은 투과율(> 85%)을 나타낸다. 또한, 증착 방법 및 불순물의 첨가에 따라 ~10²⁰cm⁻³ 정도의 높은 캐리어농도(carrier concentration)와 200cm²V⁻¹S⁻¹ 정도의 높은 전이동도(electron mobility)를 나타낼 수 있는 것으로 보고되고 있다.[4] 따라서, 최근에는 ZnO 박막을 투명전극 뿐 아니라 OLED(organic light emitting diode) 및 LCD(liquid crystal display) 구동용 투명 박막 트랜지스터(transparent thin film transistor, TFT)의 활성층(active layer) 물질로서 활용하고자 하는 목적으로 많은 연구가 집중되고 있다. 본 연구에서는 투명전도막 및 TFT의 활성층으로 응용시 요구되는 ZnO 박막의 구조적, 광학적, 전기적 물성을 체계적으로 규명하기 위하여 ZnO 박막 증착시, 수소 및 산소가스의 첨가가 ZnO 박막의 물성에 미치는 영향을 체계적으로 분석하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

본 연구에서 ZnO 박막은 ZnO 타겟(target, 99.99%)을 이용하여 RF(13.56MHz) 스퍼터링(sputtering) 방법에 의해 유리 기판위에 수소와 산소가스를 첨가하면서 증착하였다. 기판으로 사용된 유리 기판의 유기물을 제거하기 위하여 TCE, 아세톤, 메탄올, DI 증류수의 순서로 각각 5분씩 세정한 후 5분간 건조하였다. ZnO 증착 이전 스퍼터링 반응기 내의 압력은 약 10⁻⁶Torr 정도를 유지하였고, 균일한 박막 증착을 위하여 4rpm의 속도로 회전시켰다. 또한, 타겟 표면에서

발생할 수 있는 불순물의 오염을 방지하기 위하여 약 5분 동안 전 스퍼터링(pre-sputtering) 공정을 수행하였다. ZnO 박막 증착시 사용한 주요 조건으로서, 기판온도는 200^oC, RF 전력은 100W, Ar 유입량은 30sccm, 반응시 압력은 10mTorr 등으로 각각 고정하였다. 수소 및 산소가스의 첨가는 [표-1]에 나타난 바와 같이, 모든 가스를 첨가하지 않은 경우, 수소 혹은 산소가스 중 한 가지만을 첨가한 경우, 또한, 수소 및 산소가스를 동시에 첨가한 경우 등으로 나누어 수행하였다. 4-point probe 방법으로 ZnO 박막의 면저항(sheet resistance)을 측정하고, 박막두께측정기(K-mac, ST2000-DLXn)를 이용하여 박막의 두께를 측정하여, 박막의 전기적 비저항을 산출하였다. 박막의 광투과율 특성은 UV/Visible Spectroscopy (Sincro, s-3100)를 이용하여 가시광선영역(200nm~800nm)에서 측정하였으며, XRD(x-ray diffractometer, Rigaku D, MAX-2500)를 이용하여 박막의 구조적 물성을 분석하였다.

[표-1] ZnO 박막 증착시 수소 및 산소 가스의 첨가 조건

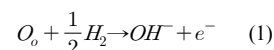
O ₂ (sccm)	H ₂ (sccm)	Thickness (Å)	Resistivity (Ωcm)	Transmittance (%)
0	0	2205	.	89.0
3	0	1543	.	92.0
6	0	1769	.	92.0
2	2	1035	2.05 x 10 ³	91.5
2	5	903	8.71 x 10 ²	89.0
2	8	776	5.60 x 10 ²	87.6
2	10	674	1.75 x 10 ¹	86.5
0	5	953	5.10	74.8
0	10	846	5.60 x 10 ⁻¹	58.6
0	15	710	3.53 x 10 ⁻¹	49.0

※ 산소만 첨가시 높은 면저항으로 인해 측정이 불가능하였다

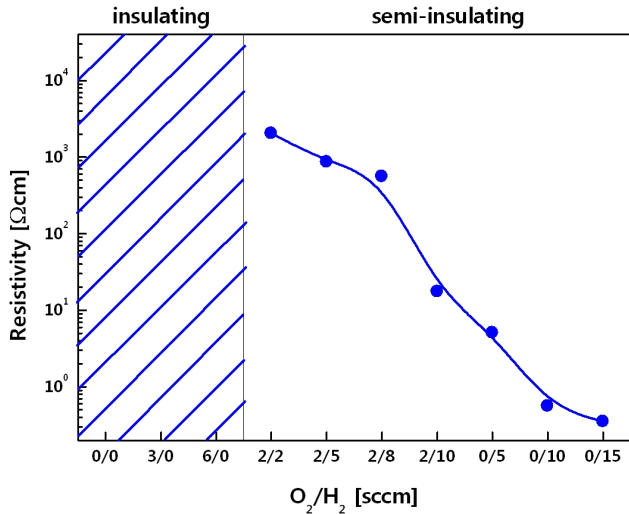
2.2 결과 및 고찰

2.2.1 전기적 비저항

일반적으로 ZnO 박막은 제작 후 대기 중에 노출될 경우 표면이나 입계에 과도 산소의 흡착으로 인한 열화 현상이 나타나 급격히 비저항이 증가하는 경향이 있기 때문에, 박막 증착 후 즉시 4-point probe를 이용하여 면저항(R_{sh})을 측정하였고, 박막두께측정기를 이용하여 박막의 두께(t)를 측정하였다. [표-1]에 제시한 바와 같이, 본 연구에서 증착된 ZnO 박막의 두께는 약 67nm~220nm의 범위로서, 4-point probe의 탐침 간격(s)에 대하여 t≤s/2의 조건을 만족하기 때문에 박막의 비저항(ρ)은 R_{sh} = ρt 관계식을 이용하여 산출하였다.[5] 그림-1은 ZnO 박막시 첨가된 수소 및 산소가스의 유입량에 따른 비저항의 변화를 나타낸 결과이다. ZnO에 산소만을 첨가하였을 경우에는 박막의 비저항이 너무 높아 측정이 불가능한 절연체적 물성을 보였다. 그러나, 수소를 산소가스와 함께 첨가하거나, 수소가스만을 첨가한 경우에는 비저항이 현저히 감소하여 반도체적 물성을 나타냈으며, 수소 유량을 증가시킴에 따라 박막의 비저항이 단조적으로 감소하는 것으로 나타났다. 기존의 연구에서 보고된 바에 의하면, ZnO에 수소를 첨가되는 경우, 수소는 ZnO 박막 내 O-Zn 결합에서 강한 O-H 결합을 형성하게 되고, 식(1)과 같은 반응에 의하여 전자가 생성된다고 알려져 있다.[6]



또한, ZnO의 경우 H^+ 이온이 전도대(conduction band) 근처에서 안정적인 shallow donor로서 작용하기 때문에, ZnO 박막 증착시 수소가스 유입량이 증가함에 따라 이러한 수소의 영향으로 박막의 비저항이 감소하는 것으로 나타났다고 사료된다.[7]

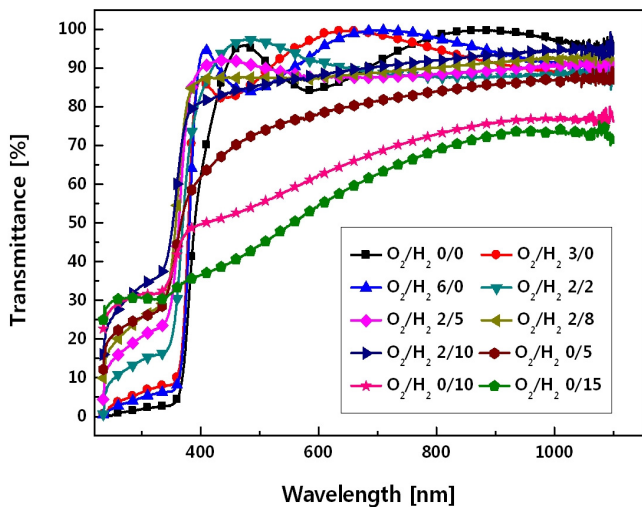


[그림-1] 산소와 수소 첨가에 따른 ZnO 박막의 비저항 변화

ZnO 박막이 투명 박막 트랜지스터의 활성층으로 사용되기 위해서는 박막의 비저항이 약 10³Ωcm 정도의 범위에 있어야 하는 것으로 알려져 있다.[8] 이는 박막의 비저항이 높으면 충분한 출력 전류를 얻을 수 없으며, 소스(source)/드레인(drain) 전극과의 Ohmic 접촉을 기대하기 어려우며, 반대로 비저항이 너무 낮으면 off 상태에서 누설전류(leakage) 성분이 증가할 수 있기 때문이다. 본 연구의 결과를 통하여, ZnO 박막 증착시 산소와 수소 첨가 유량의 적절한 조절에 의하여 투명 박막 트랜지스터의 활성층으로서 요구되는 전기적 비저항을 도출할 수 있을 것으로 사료된다.

2.2.2 광투과율

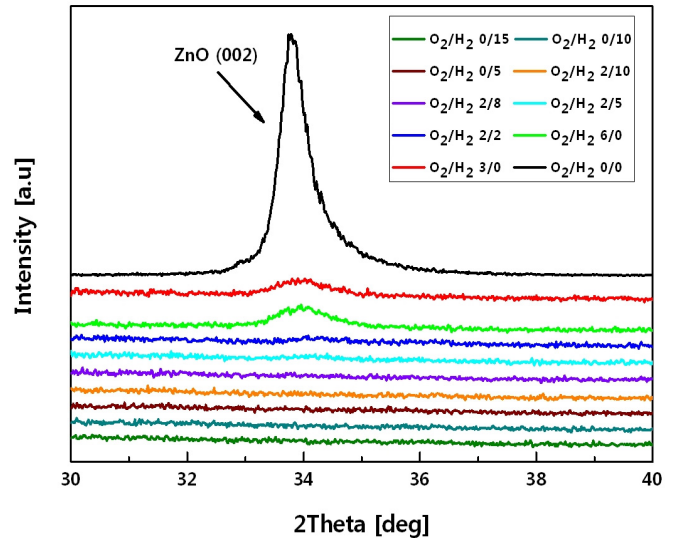
[그림-2]는 수소와 산소가스의 첨가에 따른 ZnO 박막의 투과율을 가시광선 영역에서 측정하여 비교한 결과이다. 산소가스만을 첨가한 경우에는 평균적으로 약 90% 이상의 높은 광투과율 특성을 보였지만, 수소가스가 첨가됨에 따라 광투과율이 감소하는 것으로 나타났다. 특히, 수소가스만을 첨가한 경우에는 광투과율이 약 60% 이하로 낮아지는 결과가 나타났다. 따라서, 일반적으로 투명 박막 트랜지스터에서 요구되는 80% 이상의 광투과율을 확보하기 위해서는 전기적 비저항을 함께 고려할 때, 첨가하는 수소가스의 유입량에 대한 세밀한 조절이 필요하다.



[그림-2] 산소와 수소 첨가에 따른 ZnO박막의 가시광선 광투과율 변화

2.2.3 구조적 물성

일반적으로 스퍼터링 방법에 의해 성장된 ZnO 박막은 산소 이온이 hexagonal site에 위치하고 Zn 이온이 tetrahedral interstitial site에 위치하여 전체적으로 hexagonal wurtzite 구조를 가지는 다결정성 박막으로 기판 표면에 수직인 (002)면이 높은 원자 충전율(packing factor)로 인하여 가장 낮은 표면 에너지를 가지게 되므로 박막은 c 축 우선 배향성을 가지고 성장한다. 그림-3은 XRD를 이용하여 산소와 수소 첨가에 따른 ZnO 박막의 구조적 물성 변화를 측정된 결과이다. 산소가스만을 첨가한 경우에는 전형적인 c축 성장을 반영하는 (002)-peak를 명확히 관찰할 수 있었으나, 수소가스가 첨가된 경우에는 이러한 다결정질의 특성이 없는 비정질 구조의 형태로 박막이 형성되는 것을 알 수 있었다.



[그림-3] 산소와 수소 첨가에 따른 ZnO 박막의 구조적 물성 변화

3. 결 론

본 연구에서는 RF 스퍼터링에 의한 ZnO 박막 증착시 산소 및 수소가스를 첨가하였고, 이러한 첨가가스의 유입에 의해 ZnO 박막의 전기적 비저항, 광투과율 및 구조적 물성 등이 민감하게 변화함을 확인하였다. 특히, 산소와 수소를 동시에 첨가하여 혼합가스 유입비 즉, O₂/H₂(sccm)가 2/2~2/8 정도의 범위로 조절하는 경우, 투명 박막 트랜지스터의 활성층으로서 ZnO 박막을 이용할 때 요구되는 비저항(약 10³Ωcm) 및 광투과율(> 85%) 특성 범위를 충분히 만족하는 물성이 확보될 수 있음을 알 수 있었다. 본 연구는 향후 기존의 비정질 실리콘(a-Si) 및 다결정질 실리콘(poly-Si) 등을 이용한 박막 트랜지스터를 대체할 ZnO 기반의 박막 트랜지스터 및 투명 전자소자 응용시 박막재료의 물성확보를 위한 기초 연구결과로 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

[참고문헌]

- [1] R.Navamathavan, C. K. Choi, E. J. Yang, J. H. Lim, D. K. Hwang, S. J. Park, 4Solid-State Electronics. v.52, p.813, 2008
- [2] K. Ellmer, Appl. Phys. Lett., 34 (2001) p.3097
- [3] S. Y. Myong, K. S. Lim, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) p.3026
- [4] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, Prog. Mater. Sci. 50 (2005) p.293
- [5] Dieter K. Schroder, "Semiconductor Material and Device Characterization", Third Edition, p.9
- [6] C. G. Van de wall and J. Neugebauer, Nature. 423 (2003) p.626
- [7] C. G. Van de wall, Physics Review Letters. 85 (2000) p.1012
- [8] J. H. Na, M. Kitamura, and Y. Arakawa, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) p.63501