

증착조건에 따른 undoped ZnO 박막의 특성 변화

남형진[†] · 이규항 · 조남인

[†]선문대학교 전자공학부

Property variations of undoped ZnO thin films with deposition conditions

Hyoung Gin Nam[†], Kyu Hwang Lee and Nam Ihn Cho

[†]Division of Electronic Engineering, Sun Moon University

ABSTRACT

In this study, we investigated variations in undoped ZnO thin film properties with working pressure, O₂/Ar ratio, and annealing ambient. Higher vacuum pressure during deposition was observed to bring about slower growth rate resulting in samples with better crystallinity as well as hole generation efficiency through formation of shallower oxygen interstitial. Given that O₂/Ar ratio is greater than unity, O provided from the ambient to ZnO during annealing was found to preferably situate at interstitial sites. When He was used for the second annealing, significant changes were not observed. On the other hand, O ambient caused increased density of oxygen interstitial, thereby making the film more intrinsic-like high resistivity ZnO.

Key Words : Undoped ZnO, thin film transistor, reactant gas ratio, working pressure, annealing ambient

1. 서 론

최근 들어 투명하고 flexible한 차세대 디스플레이에 대한 관심이 한층 증가하고 있으며 차세대 디스플레이용 소자 제작을 위해 oxide semi-conductor를 사용한 thin film transistor(TFT)[1-3]에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 기존의 실리콘 기반 기술의 경우 비정질 Si의 낮은 이동도 때문에 차세대 디스플레이로 각광받는 organic light emitting diode(OLED)를 동작시키기 위한 스위칭 소자 제작에 한계가 있기 때문이다. 또한 bias stress에 의한 문턱전압 변화 현상을 개선하기 위해 별도의 보정회로가 필요하여 개구율과 비용적인 측면에서 한계를 극복하기 어렵다. 이러한 문제들은 excimer laser annealing(ELA)에 의한 다결정 Si TFT를 사용하는 경우 상당 부분 극복이 되나 laser annealing에 의한 결정화 단계에서 결정의 균일성이 떨어진다는 단점이 있다.

Oxide semiconductor 중에서 많은 각광을 받고 있는

물질이 ZnO이다. ZnO는 비정질 유리나 플라스틱 등과 같은 여러 가지 대면적 기판 위에 상대적으로 저온에서 magnetron sputtering 또는 metal-organic chemical vapor deposition(MOCVD)등의 방법[4,5]으로 증착할 수 있을 뿐만 아니라 3.37eV[6]의 넓은 direct band gap 때문에 가시광선에서의 노출로 인해 기능이 저하되지도 않고 투명 TFT의 채널 영역으로 사용될 수 있다. 하지만 ZnO는 박막 내에 존재하는 oxygen vacancy(V_o), zinc interstitial(Zn_i), zinc anti-site(Zn_o), oxygen interstitial(O_i), zinc vacancy(V_{Zn}) 등의 native defects에 의해 증착 시 n-형 특성을 갖는 것으로 보고된다[7]. V_o는 deep level defect로서 mid-band gap 근처에 위치하여[8] 직접적으로 캐리어 생성에 관여하지는 않으나 self-compensation 수단으로서 박막의 전도성에 작용한다. 특히 이러한 native defects 들의 형성은 증착조건에 따라 현저한 변화를 보이며 궁극적으로 박막 특성의 변화를 초래한다.

본 연구에서는 증착조건에 따른 ZnO의 박막 특성 변화를 분석하였다. 본 논문에서는 산소와 아르곤의 비율, 증착 시 진공도, 그리고 증착 후 열처리 분위기에

[†]E-mail : hgnam@sunmoon.ac.kr

다른 특성 변화를 분석한 결과에 대하여 서술한다.

2. 박막 제작 실험 및 분석 방법

ZnO 박막 증착은 ZnO(3", 4N) target을 이용하여 RF magnetron sputtering 방법으로 수행하였다. 반응가스로는 Ar(5N)과 O₂(5N)를 이용하였으며 Ar은 16sccm으로 공급하였고 O₂는 32 또는 64sccm으로 공급하였다. 기판으로는 대면적 디스플레이라는 응용분야를 고려하여 유리 기판 상에 약 150 nm 증착된 ITO 박막을 사용하였다. RF power는 240W로 고정하였으며 증착은 250°C에서 30분 진행하였다. 초기 진공으로 $\sim 5 \times 10^{-7}$ torr를 확보한 후 증착 시 압력은 20 내지 30mtorr를 유지하였다.

증착된 박막에 대해서 30% H₂O₂ 용액에 박막을 1분간 담가두는 처리를 먼저 수행한 다음 산소분위기 아래 500°C에서 20분간 첫 번째 열처리 공정을 수행하였다. 첫 번째 열처리 후 샘플을 상온에서 식힌 다음 첫 번째와 같은 온도와 시간 동안 분위기를 산소 또는 헬륨으로 변화시키며 두 번째 열처리를 수행하였다. 모든 열처리 공정은 3영역 전기로에서 수행되었으며 분위기 조성 가스는 7.5 L/min 속도로 계속 주입되었다.

박막의 물성 및 전기적 특성 분석을 위해서는 Cu K α_1 ($\lambda = 0.15406$ nm)을 사용한 X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM), He-Cd 325 nm 레이저를 사용한 photo-luminescence (PL) 과 four-point probe 및 Hall 측정을 수행하였다. Ohmic 접합을 형성하기 위해서는 각각 50 nm 두께의 Ti과 Au를 증착한 다음 질소 분위기 아래 450°C에서 3분간 열처리하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1은 박막 증착 시 진공도에 따른 상온에서의 PL 분석 결과를 보여준다. 샘플들은 O₂/Ar = 2인 조건에서 증착한 후 산소 분위기 아래 500°C에서 20분간 열처리 하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 1.92eV에 V_o[9] 또는 Zn_i[10]에 의한 red luminescence (RL), 2.08eV에 이온화된 O_i[11]에 의한 orange luminescence (OL), 2.21과 2.26eV에 O_i[12]에 의한 yellow luminescence (YL), 2.36eV에 이온화된 V_o[13]에 의한 green luminescence (GL), 3.12eV에 자유전자와 acceptor 간 천이 (FA)의 longitudinal optical phonon replica (ILO)[14], 그리고 3.26eV에 자유 exciton 결합 (FX)[12]이 관찰되었으며 2.73eV에서도 피크가 감지되었다. Zhang 등 [15]은 V_o의 에너지준위가 전도대역에서 0.6eV 떨어져

있다고 주장한 바 있다. 3.37eV인 밴드갭을 고려할 때 V_o에 의한 천이는 이론적으로 2.757eV에서 나타나게 되는데 본 연구에서 관찰한 2.73eV와 매우 근사하다. 한편 Lin 등[12]은 2.87eV에서 관찰한 피크를 V_o에 의한 blue luminescence (BL)라고 보고하였다. 이러한 사실들을 고려할 때 2.73eV에서 관찰된 피크 또한 V_o에 의한 BL이라고 사료된다.

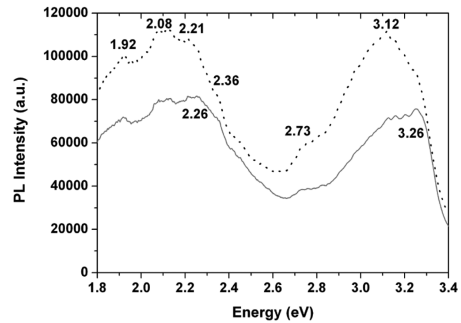


Fig. 1. Room temperature PL spectra obtained from ZnO films deposited at 20mtorr (solid line) and 30mtorr (dotted line).

Fig. 2에서는 박막 증착 시 진공도에 따른 박막의 결정성을 분석한 XRD 결과를 제시하였다. 아울러 각 경우에 대해 FESEM으로 관찰한 이미지를 삽입하였다. 20mtorr에서 증착된 경우 결정화가 비교적 덜 이루어진 것으로 판단되며 결정구조 또한 상대적으로 덜 규칙적인 것으로 보이는 한편 박막의 두께는 거의 200 nm에 달하는 것으로 관찰되었다. 이와 비교하여 30mtorr에서 증착된 샘플은 결정성이 훨씬 발달한 것을 한 눈에 알 수 있으며 결정구조 또한 규칙적인 columnar 성장을 한 것으로 보인다. 박막의 두께는 약 100 nm 정도임을 알 수 있다.

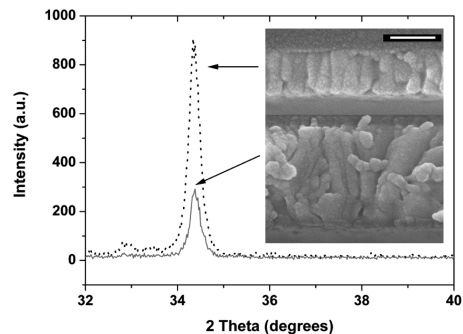


Fig. 2. XRD profiles measured from ZnO films deposited at 20mtorr (solid line) and 30mtorr (dotted line). FESEM images are included in the inset. The scale bar represents 100 nm.

위의 결과를 볼 때 박막 증착 시의 진공도에 따라 관찰된 PL 피크들의 위치에는 큰 차이가 없어 보인다. 단지 YL의 경우 20mtorr에서 증착된 샘플에서는 2.21eV는 물론 2.26eV에서도 관찰된 것으로 보아 30mtorr에서 증착된 샘플이 보다 낮은 에너지 준위의 O_i에 따라 정공을 생성하는 효율이 더 높은 것으로 사료된다. 실제로 20mtorr에서 제작한 샘플은 Hall 측정 결과 n-형인 것으로 판명되었으나 30mtorr에서 제작된 샘플은 저항이 높아 Hall 측정이 불가능하였다. 한편 결정화 및 결정구조와 관련하여서는 30mtorr의 경우보다는 20mtorr에서 증착된 샘플의 경우 성장속도가 매우 빨라 결정화가 덜 이루어진 것으로 사료된다.

Fig. 3에서는 산소와 아르곤의 주입량 비율에 따른 PL 분석 결과를 제시한다. 샘플들은 20mtorr에서 증착한 후 산소 분위기 아래 500°C에서 20분 간 첫 번째 열처리를 수행하고 상온으로 식힌 다음 같은 조건으로 두 번째 열처리를 수행하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 1.92eV에서 RL, 2.08eV에서 OL, 2.25eV에서 YL, 2.36eV에서 GL, 2.73eV에서 BL, 3.12eV에서 ILO(FA), 그리고 3.26 및 3.29eV에서 FX가 관찰되었다. 두 샘플이 보인 가장 큰 차이점으로는 2.08eV에서 관찰된 YL의 크기로 O₂/Ar=4인 경우에 상대적으로 매우 잘 발달되었음을 알 수 있다. 본 YL이 O_i[12]에 의한 것임을 감안할 때 O₂/Ar=4의 조건에서 증착된 샘플이 보다 많은 O_i를 함유한 것으로 판단되며 이는 매우 합리적인 것으로 사료된다.

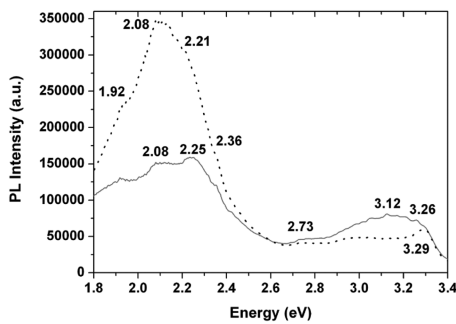


Fig. 3. Room temperature PL spectra from ZnO films deposited at O₂/Ar=2(solid line) and O₂/Ar=4 (dotted line).

Table 1에 O₂/Ar 비율이 2와 4인 조건으로 증착한 샘플에서 획득한 Hall 측정 결과를 제시한다. 결과를 보면 O₂/Ar=2인 경우가 O₂/Ar=4인 경우에 비해 캐리어 농도가 2배정도 많은 것을 알 수 있으며 비저항치는 1/2정도임을 볼 수 있다. 반면에 이동도는 작은 것으로 측정되었다. 이는 O₂/Ar=4의 조건에서 증착된

샘플이 O₂/Ar=2인 경우보다 많은 O_i를 함유한다는 PL 분석 결과와도 잘 일치하는 것이다.

이러한 결과를 보면 높은 O₂/Ar 비율에서 증착하는 경우 보다 많은 산소가 박막 내부에 주입되어 Zn와 O 사이의 일정한 조성비를 만족시키는 것으로 보이며 따라서 산소 분위기에서 진행되는 열처리 과정 중 박막으로 확산하는 산소들은 substitutional site 보다는 주로 interstitial site에 자리를 잡는 것으로 사료된다. Zn와 O 간 일정한 조성비란 native defects 형성이 극히 제한되어 매우 높은 저항 값을 갖는 ZnO 박막의 조성비를 의미하며 이러한 박막을 형성하기 위한 O₂/Ar 비율은 약 1 정도인 것으로 보고된 바 있다[16].

Table 1. Hall measurements obtained from ZnO films prepared at different O₂/Ar ratio.

O ₂ /Ar ratio	Concentration (#/cm ³)	Mobility (cm ² /Vs)	resistivity (m-cm)	Conductivity type
2	1.78x10 ²¹	24.4	0.14	n
4	8.17x10 ²⁰	36.2	0.21	n

20mtorr에서 O₂/Ar=2의 비율을 사용하여 증착한 샘플을 산소 분위기 아래 500°C에서 20분 간 첫 번째 열처리를 수행하고 상온으로 식힌 다음 O₂ 또는 He 등 두 번째 열처리 수행 시 분위기에 따른 PL 분석 결과를 Fig. 4에 제시하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 이 들 샘플에서도 1.92eV에서 RL, 2.08eV에서 OL, 2.25eV에서 YL, 2.36eV에서 GL, 2.73eV에서 BL, 3.12eV에서 ILO(FA), 그리고 3.26eV에서 FX가 관찰되었다.

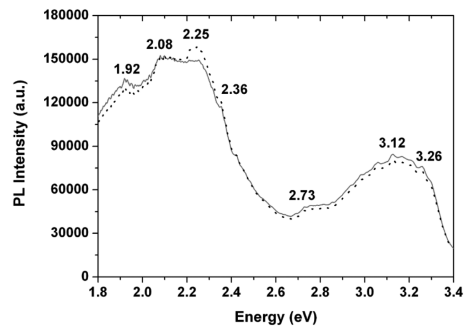


Fig. 4. Room temperature PL spectra from ZnO films annealed under He(solid line) and O₂(dotted line) ambient.

이 경우 두 샘플간 현저한 차이점은 2.25eV에서 관찰된 YL의 크기인데 두 번째 열처리도 산소분위기에서 수행한 경우가 헬륨에서 수행한 경우보다 피크가 잘 발달되었음을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞에서 언

급한 바와 같이 열처리 시에 분위기에서 주입되는 산소 중 많은 양이 interstitial site에 자리를 잡으며 O_i 형성에 기여함을 입증하고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 ZnO 박막 증착 시 진공도, 산소와 아르곤 주입량 비율, 열처리 시 분위기 등 증착 조건에 따른 박막 특성 변화를 조사 분석하였다. 30mtorr 조건으로 증착된 샘플에서 보다 낮은 에너지 준위의 O_i 이 형성되며 20mtorr의 경우보다 박막 성장속도도 느려 결정화 진행 정도나 결정 구조 면에서도 우수한 것으로 관찰되었다. 한편 증착 시 산소가 Zn 와 O 간 일정한 조성비를 구성할 수 있도록 충분히 공급되는 경우에는 열처리에 분위기에서 박막으로 확산하는 산소는 주로 interstitial site에 자리를 잡아 O_i 를 형성하여 궁극적으로는 hole을 생성하는데 기여하는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 지방기술혁신사업(RTI04-01-02) 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. S. H. Cha, M. S. Oh, K. H. Lee, S.-I. Im, B. H. Lee, and M. M. Sung, *Appl. Phys. Lett.* 92, 23506 (2008).
2. D.-H. Kang, H. Lim, C.-J. Kim, I.-H. Song, J.-C. Park, Y.-S. Park, and J.-H. Chung, *Appl. Phys. Lett.* 90, 192101 (2007).
3. S. J. Lim, S.-J. Kwon, H.-J. Kim, and J.-S. Park, *Appl. Phys. Lett.* 91, 183517 (2007).
4. D. J. Qiu, P. Yua, and H. Z. Wu, *Solid State Commun.* 134, 735 (2005).
5. B. Q. Cao, W. P. Cai, H. B. Zeng, and G. T. Duan, *J. Appl. Phys.* 99, 073516 (2006).
6. B. Theys, V. Sallet, F. Jomard, *J. Appl. Phys.* 91, 3922 (2002).
7. A. Janotti and C. G. Van de Walle, "Oxygen vacancies in ZnO", *Appl. Phys. Lett.* 87, 122102 (2005).
8. S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner, "Recent progress in processing and properties of ZnO", *Prog. Mat. Sci.* 50, 293 (2005).
9. M. A. Reshchikov, H. Morkoc, B. Nemeth, J. Nause, J. Xie, B. Hertog, and A. Osinsky, *Physica B.* 401-402, 358 (2007).
10. D. H. Kong, W. C. Choi, Y. C. Shin, J. H. Park, and T. G. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* 48, 1214 (2006).
11. B. Yao, L. X. Guan, G. Z. Xing, Z. Z. Zhang, B. H. Li, Z. P. Wei, X. H. Wang, C. X. Cong, Y. P. Xie, Y. M. Lu, and D. Z. Shen, *J. Lumin.* 122-123, 191 (2007).
12. Y.-J. Lin, C.-L. Tsai, Y.-M. Lu, and C.-J. Liu, *J. Appl. Phys.* 99, 93501 (2006).
13. E.-J. Yun, H.-S. Park, K. H. Lee, H. G. Nam, and M. Jung, *J. Appl. Phys.* 103, 73507 (2008).
14. Y. J. Zeng, Z. Z. Ye, W. Z. Xu, B. Liu, Y. Che, L. P. Zhu, and B. H. Zhao, *Mater. Lett.* 61, 41 (2007).
15. S. B. Zhang, S. H. Wei, and A. Zunger, *Phys. Rev.* B63, 75205 (2001).
16. E.-J. Yun, H.-S. Park, K. H. Cha, K. H. Lee, N.-I. Cho, and H. G. Nam, *J. Korean Phys. Soc.* 52, 606 (2008).

접수일자: 2008년 8월 25일, 심사일자: 2008년 9월 8일
 게재확정일자: 2008년 9월 22일