

RF magnetron sputtering법으로 형성된 ZnO 박막의 투명반도체 특성

김종욱[†] · 황창수* · 김홍배**

[†]청주대학교 전자공학과, *공군사관학교, **청주대학교 전자정보공학부

The Transparent Semiconductor Characteristics of ZnO Thin Films Fabricated by the RF Magnetron Sputtering Method

Jong-Wook Kim[†], Chang-Su Hwang* and Hong-Bae Kim**

[†]Electronic Engineering of Cheongju University

*Department of Physics, Korea Air Force Academy

**school of Electronic and Information Engineering, Cheongju University

ABSTRACT

Recently, the growth of ZnO thin film on glass substrate has been investigated extensively for transparent thin film transistor. We have studied the phase transition of ZnO thin films from metal to semiconductor by changing RF power in the deposition process by RF magnetron sputtering system. The structural, electric, and optical properties of the ZnO thin films were investigated. The film deposited with 75 watt of RF power showed n-type semiconductor characteristic having suitable resistivity - $3.56 \times 10^{+1} \Omega\text{cm}$, carrier concentration - $2.8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, and mobility - $0.613 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ while other films by 25, 50, 100 watt of RF power closed to metallic films. From the surface analysis (AFM), the number of crystal grain of ZnO thin film increased as RF power increased. The transmittance of the film was over 88% in the visible region regardless of the change in RF power.

Key Words : ZnO, Transparent Thin Film Transistor(TTFT), RF magnetron sputtering, RF power, Oxide semiconductor

1. 서 론

비정질 실리콘 기반의 박막 트랜지스터는 낮은 전계 효과 이동도를 가지며 광학적으로 불투명한 특성을 갖기 때문에 이를 대체하기 위해 차세대 디스플레이로의 응용을 위한 높은 이동도, 저온 다결정 실리콘 공정, 유기 물질을 이용한 박막 트랜지스터, 그리고 산화물 반도체를 이용한 투명박막 트랜지스터에 대한 연구가 이루어지고 있다[1,2]. 투명박막트랜지스터는 넓은 밴드갭 에너지를 갖는 산화물 반도체를 채널로서 이용하며 이들은 비정질 실리콘이나 유기 물질을 이용한 박막 트랜지스터에 비하여 높은 이동도를 가질 뿐만 아니라, 광학적으로도 투명한 특성을 갖는다. 따라서 기존의 비정질 실리콘이 가진 낮은 이동도와 광학적 불

투명성, 그리고 유기물을 바탕으로 한 트랜지스터의 낮은 내구성과 신뢰성 문제점을 해결할 수 있다. 또한 상온에서 증착이 가능하기 때문에 저온 공정 및 높은 이동도를 필요로 하는 OLED나 flexible display와 같은 차세대 디스플레이에 매우 적합하다[3,4].

ZnO는 이런 관점에서 가장 주목을 받고 있는 물질이다[5]. ZnO 박막은 ZnSe(20 meV), GaN(28 meV)에 비해 2배 이상의 높은 엑시톤 결합 에너지(60 meV)를 가지고 있어서 실온에서도 고효율의 발광을 얻을 수 있는 물질이다[6]. 또한 ZnO는 3.37eV의 비교적 높은 다이렉트 밴드갭을 갖기 때문에, ZnO를 활성 채널층으로 하는 박막 트랜지스터를 제작할 경우, 가시광의 노출에도 열화 되지 않는 특성을 가질 수 있다[1]. ZnO 박막제작은 molecular beam epitaxy, RF magnetron sputtering, chemical vapor deposition, Sol-gel 그리고 pulsed laser deposition 등 매우 다양한 방법으로 연구되

[†]E-mail : kimses206@hanmail.net

고 있다[7-11]. 이 방법들 가운데 RF magnetron sputtering은 현재 반도체 공정에서 가장 많이 쓰이는 방법 중의 하나로 장치가 간단하며, 높은 증착률과 넓은 면적의 막을 얻을 수 있는 장점이 있다.

본 연구는 RF magnetron sputtering을 이용하여 coming 1737 유리기판 위에 ZnO 박막을 증착하고, XRD, AFM, Hall, 투과도 등의 측정 및 분석을 통해 c축 배향성에 영향을 미치는 RF 파워 최적 값을 알아보았다.

2. 실험방법

본 실험에서는 RF Magnetron Sputtering System을 이용하여 coming 1737 유리기판 위에 ZnO 박막을 증착하였다. 준비된 유리기판은 아세톤, 메탄올 그리고 증류수 순으로 초음파 세척 후 즉시 챔버 내부에 장착되었으며, 초기 진공을 1.0×10^{-6} Torr 이하로 유지시켰다. ZnO target은 99.999% 순도의 3인치 target을 사용하였으며, 각각의 변수에 대해 20~50 nm/min의 증착 속도로 약 200 nm를 형성하였다. 박막 증착 시 반응 가스로 Ar를 사용하였으며, 성막이 진행되는 동안의 챔버내 압력은 버터플라이 밸브의 조절을 통하여 20 mTorr를 유지하도록 하였다. 타겟과 기판 사이의 거리는 55 mm이고, RF 파워에 변화를 주어 실험을 진행하였다.

제작된 박막의 결정성 및 배향성을 판단하기 위해서 XRD(SmartLab/RIGAKU) 측정을 실시하였고 표면 거칠기는 AFM(Dimension V/ Veeco)을 사용하여 측정 후 박막의 특성을 비교 분석하였다. 또한 가시광 영역에서의 광학 투과도는 UV/Vis-NIR Spectrophotometer (V-670/ JASCO)를 사용하여 분석하였고, 전기적인 특성을 확인하기 위하여 Hall effect를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

RF sputtering 파워에 따른 ZnO 박막의 증착 속도를 SEM 단면 측정을 이용하여 박막의 두께 측정 후 시간에 대한 속도를 그림 1에 나타내었다. 스퍼터링 파워에 따라 두드러지게 증착 속도가 변화하였으며 그림에서 확인할 수 있듯이 RF 파워가 증가 할수록 1.23 Å/sec에서 11.22 Å/sec로 ZnO 박막의 증착 속도는 눈에 띄게 빨라졌음을 확인할 수 있었다. 이는 RF 파워 증가에 따라 타겟에 충돌하는 Ar 이온 수의 증가로 인해 낮은 파워일 때 보다 더 많은 수의 스퍼터링 된 입자들이 생성되기 때문이다. 이처럼 RF 파워에 의한 증착 속도가 증가하는 것은 빠른 박막 형성과정으로 단일 주상구조

형태의 결정 성장 가능성이 높아 배향성이 좋을 것으로 생각된다.

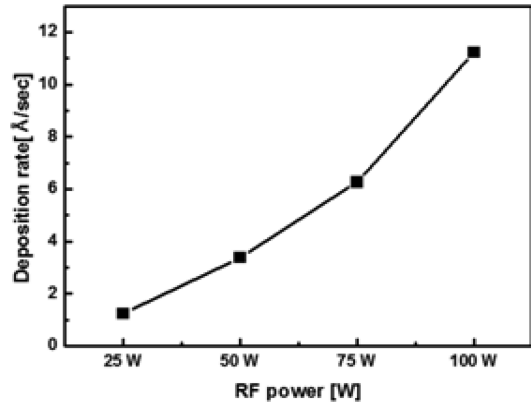


Fig. 1. Deposition rate of sputtered ZnO films with different RF power.

유리기판 위에 증착된 ZnO 박막의 결정성은 XRD (Ni filtered $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.54056\text{\AA}$)에 의해 분석되었다. 그림 2는 ZnO의 XRD 회절 패턴을 보여주고 있다. RF 파워 관계없이 모두 34.4 부근에서 ZnO 박막의 (002) 피크와 62.7 부근에서 (103) 피크가 관찰되었다. 주로 (002) 방위의 피크가 나온 것으로 보아 ZnO 박막이 기판에 대한 수직 방향으로 c-축이 성장되었음을 알 수 있다. ZnO의 JCPDS 데이터로부터 ZnO(002) 방위의 XRD 피크는 34.378에서 나타나는데, 증착된 ZnO 피크와 거의 일치하는 것을 확인하였다. (002) 피크의 FWHM 값은 25W에서 100W까지 RF power가 증가함에 따라 각각 0.476° , 0.451° , 0.412° , 0.419° 로 감소하는 경향을 확인할 수 있으며, 75 W에서 0.412° 의 가

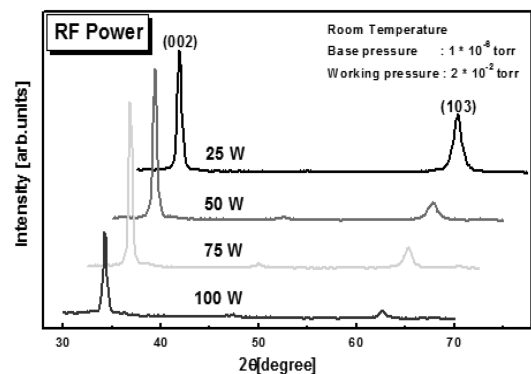


Fig. 2. XRD patterns of ZnO films deposited on glass substrates with different RF power in the range of 20-70°.

장 좋은 결정성을 가졌다.

RF 파워에 따른 grain의 크기를 관찰하기 위하여 XRD 결과로부터 결정의 크기를 계산하였다[12]. ZnO 박막의 grain 크기는 17.04 nm~20.18 nm로 계산되었다. 작은 결정은 많은 grain boundary를 형성시키며 결과적으로 소자의 이동도에 악영향을 미치게 되며 결정성의 의미가 없어지기 때문에 grain의 크기가 작아지는 것은 좋지 않은 것으로 판단된다. 이렇게 작은 결정이 형성된 원인은 모든 공정이 상온으로 이루어졌기 때문이라고 여겨지며, 고온공정이나 어닐링을 통하여 결정의 크기를 향상시킬 수 있을 것이다. 한편 각각의 peak에 대해서 FWHM을 구해보면 그림 3과 같이 RF 파워가 75 W까지 증가 할수록 FWHM이 감소하며 이를 통해 RF 파워가 증가 할수록 grain크기가 커짐을 유추할 수 있다.

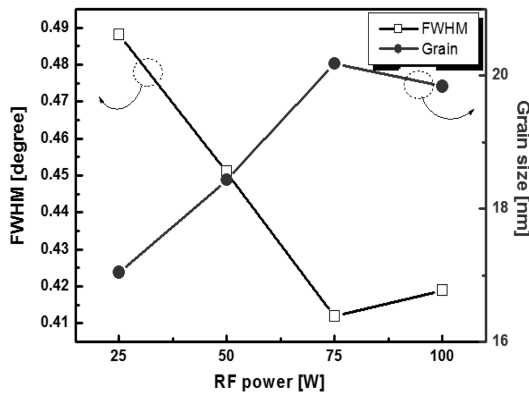


Fig. 3. FWHM of (002) diffraction peak and average crystallite size (D) of ZnO films with different RF power.

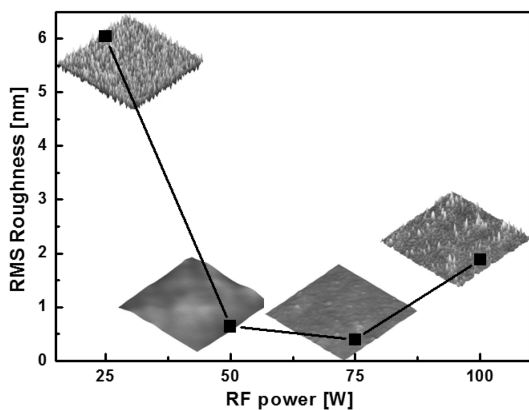


Fig. 4. AFM ($4 \times 4 \mu\text{m}^2$) images of ZnO films with different RF power.

그림 4는 결정 구조가 ZnO 박막의 RF 파워가 RMS roughness에 미치는 영향을 나타낸 AFM 사진이다. 이미지 스케일은 $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ 이다. 박막의 표면 형상을 통해서 결정립들이 조밀하게 성장한 것을 확인할 수 있다. RF power에 따른 표면 거칠기는 최소 0.393 nm에서 최고 6.04 nm의 값을 갖는 것으로 확인되었다. RF power가 증가할수록 표면 거칠기는 감소하다가 75 W에서 가장 적은 0.393 nm의 거칠기 값을 가졌고, 100 W에서 다시 증가하는 경향을 갖는 것으로 나타났다. 박막의 표면 거칠기는 막의 구조가 각각 하나의 grain이 단일 주상구조를 형성한 경우는 표면이 균일하여 거칠기가 감소하고 배향 특성도 우수하지만, 여러 개의 grain이 모여서 주상구조를 형성한 경우에는 표면 거칠기가 증가하고 배향특성도 저하되는 것으로 알려져 있다[13]. 본 연구에서도 ZnO 박막의 표면 거칠기는 박막의 c-축 배향 특성과 밀접한 상관관계가 있음을 확인할 수 있었다.

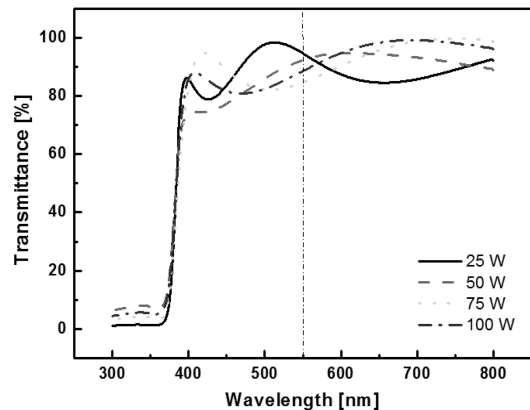


Fig. 5. Optical transmission spectra of ZnO films with different RF power.

그림 5는 RF power 따른 ZnO 박막의 투과도 곡선을 나타낸 것이다. UV-VIS 분광광도계를 사용하여 300~800 nm 파장 영역에서 광학적 투과율을 측정하였다. 모든 박막은 가시광 영역에서 평균 88% 이상의 투과도를 나타내었다. 가시광선 영역에서 뚜렷이 보이는 간섭패턴은 박막의 표면과 박막/기판의 계면 사이의 경로 차에 의한 간섭현상에 의한 것이다[14]. 이는 AFM과 XRD를 통해서 확인했듯이 표면 및 계면이 매우 잘 정렬되어 있음을 나타낸다. RF 파워에 따라 상이한 증착속도로 ZnO 박막들의 c-축 배향 특성은 가시광선 영역에서 투과도에 영향을 주고 있음을 그림 5에서 확인할 수 있다. 즉, ZnO의 에너지 밴드갭의 이

동현상을 볼 수 있다[15].

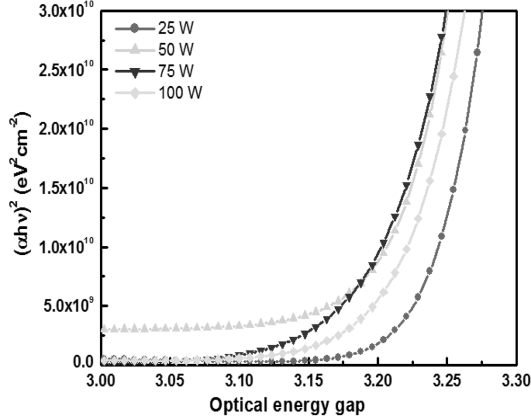


Fig. 6. $(\alpha h\nu)^2$ versus Photon Energy gap plots of ZnO films with different RF power.

그림 6은 에너지 밴드갭을 최소 자승법으로 계산하기 위해 $(\alpha h\nu)^2$ 대 광자 에너지 ($h\nu$)의 그래프로 나타낸다. 3.2 eV 이상에서 보이고 있는 직선 부근에 대하여 최소 자승법으로 선형 근사한 결과 에너지 밴드 갭은 3.19 eV(25 W)에서 3.23 eV(75 W)로 얻어진다. ZnO이 에너지 밴드 갭이 넓어지는 이유는 Burstein-Moss 효과 때문이다[16]. Burstein-Moss의 효과에 따르면, 전도대내에 페르미 준위의 증가는 전하농도의 증가와 함께 밴드갭 에너지의 확장을 초래한다.

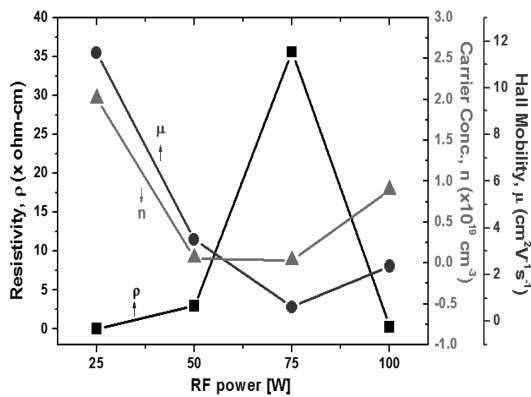


Fig. 7. Electrical resistivity, Hall mobility and carrier concentration in the ZnO films with different RF power.

증착된 ZnO 박막이 RF 파워에 따른 전기적 특성을 확인하기 위해 상온에서 Hall 측정을 실시하였으며 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 모든 샘플에서 n형 반도체 특성이 나타났으며, RF 파워가 25 W에서 75 W로

증가함에 따라 전기비저항은 증가하였고, 전하의 농도와 이동도는 감소하였다. 25 W에서 75 W로 증가함에 따라 전하농도는 앞에서 언급한 Burstein-Moss 효과와 일치하지 않았는데, 이는 전기적 비저항 특성이 상이하게 나타난 것으로 볼 때 75 W에서 증착된 ZnO 박막은 반도체로, 기타 25, 50, 100 W에서 증착된 ZnO 박막은 도체의 경향성 때문인 것으로 생각된다. 따라서, TFT의 active layer로 사용되는 재료는 평활한 표면과 우수한 c-축 배향성, 높은 비저항을 갖는 n형 반도체로서 RF 파워를 75 W로 증착한 ZnO 박막에서 전기비저항 $3.56 \times 10^{11} \Omega\text{cm}$, 전하의 농도 $2.8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 이동도 $0.613 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 로 가장 적합한 전기적 특성을 얻었다.

4. 결 론

RF magnetron sputtering의 power를 변화하며 제작된 ZnO 박막들의 결정성, 표면 특성, 광학적 그리고 전기적 특성 분석을 통하여 광소자 및 투명반도체로 응용성 연구를 시행하였다.

우리기관 위에 증착된 ZnO 박막은 RF power가 75 W에서 FWHM 값은 0.412° 로 가장 우수한 (002) c-축 배향성을 보였으며, 또한 AFM 측정 결과 표면형상은 낮은 거칠기를 보였다. 이 경우 ZnO 박막은 배향성이 좋은 단일 주상구조의 형태로 성장된 것으로 판단되며 이에 따라 광투과도가 양호하고 상대적으로 높은 비저항을 갖는 반도체 특성을 갖는 것으로 확인되었다.

n-형 반도체 특성을 갖는 ZnO 박막 제조 공정 수립 확보를 위해 RF power, 공정 압력, 기판온도, Ar gas ratio 등이 c-축 결정 배향성 및 상전이 등에 미치는 연구를 지속적으로 실시하여 보고할 계획이다.

참고문헌

1. Wang, Z. Y., Hu, L. Z., Zhao, J., Sun, J., Wang, Z. J. "Effect of the variation of temperature on the structural and optical properties of AZO thin films prepared on Si (1 1 1) substrates using PLD", Vacuum, Vol. 78, pp. 53-57, 2005.
2. Choi, B. K., Chang, D. H., Yoon, Y. S., Kang, S. J. "Optical characterization of AZO thin films deposited by Sol-gel Method", J. Mater. Sci: Mater. Electron, Vol. 17, pp. 1011-1015, 2006.
3. Tun, C. J., Sheu, J. K., Pong, B. J., Lee, M.L., Hsieh, C. K., Hu, C. C., Chi, G. C. "Enhanced Light Output of GaN-based Power LEDs With Transparent Al-Doped AZO Current Spreading Layer", IEEE Photon. Technol. Lett, Vol. 18, pp.274-276, 2006.

4. Kuo, S. Y., Chen, W. C., Lai, F. I. "Effects of Doping Concentration and Annealing Temperature on Properties of Highly-oriented Al-doped AZO films", *J. Cryst. Growth*, Vol. 287, pp. 78-84, 2006.
5. Zafar, S., Ferekides, C.S., Morel, D.L. "Characterization and analysis of AZO:Al deposited by reactive magnetron sputtering", *J. Vac. Sci. Technol.* Vol. A13, No.4, pp. 2177-2182, 1995.
6. Kang, T. D., Lee, H. S., Park, W. I., Yi, G. C. "Spectroscopic Ellipsometric Study of AZO and Zn_{1-x}Mg_xO Thin Films Grown on (0001) Sapphire Substrate", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 44, pp. 129-133, 2004.
7. Wang, M. S., Kim, E. J., Chung, J. S., Shin, E. W., Hahn, S. H., Lee, K. E., Park, C. H. "Influence of annealing Temperature on the Structural and Optical Properties of Sol-gel Prepared AZO Thin Films", *Phys. Stat. Sol. (a)*, Vol. 203, pp. 2418-2425, 2006.
8. Kim, K. H., Park, K. C., Ma, D. Y., "Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering", *J. Appl. Phys.*, Vol. 81, pp. 7764-7772, 1997.
9. Zhang, Y., Du, G., Liu, B. "Effect of AZO Buffer Layer thickness on properties of AZO thin films deposited by low pressure MOCVD", *J. Cryst. Growth*, Vol. 262, pp. 456-460, 2004.
10. Kong, D. H., Choi, W. C., Shin, Y. C., Park, J. H., Kim, T. G. "Role of oxygen in green emission from AZO thin films", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 48, pp. 1214-1217, 2006.
11. Bagnall, D. M., Chen, Y. F., Shen, M. Y., Zhu, Z., Goto, T., Yao, T. "Room temperature excitonic stimulated emission from Zinc Oxide epilayers grown by plasma-assisted MBE", *J. Cryst. Growth*, Vol. 184/185, pp. 605-609, 1998.
12. Cullity, B. D., *Elements of X-ray Diffractions*, Addison-Wesley, Reading, MA, pp. 102, 1978.
13. Park, Y. W., Shin, H. Y., Park, J. H., Chang, C. Y., Sim, S. H., Choi, J. W., Yoon, S. J., Kim, H. J., Kim, H. J. "A study on the ZnO thin film SAW filter by TF sputter", *J. of KIEEME*, Vol.14, No.6, pp.481-486, 2001.
14. Yamada, T., Morizane, T., Arimitsu, T., Miyake, A., Makino, H., Yamamoto, N., Yamamoto, T., "Application of low resistivity Ga-doped ZnO films to transparent electromagnetic interference shielding material", *Thin solid films*, Vol. 517, pp. 1027-1031, 2008.
15. Chen, X., Guan, W., Fang, G., Zhao, X. Z. "Influence of substrate temperature and post-treatment on the properties of AZO:Al thin films prepared by pulsed laser deposition", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 252, pp. 1561-1567, 2005.
16. Semelius, B. E., Berggren, K. F., Jin, Z. C., Hamberg, I., Granqvist, C. G. "Band gap tailoring of AZO by means of heavy Al doping", *Phys. Rev. B*, Vol. 37, pp. 10244-10248, 1988.

접수일: 2010년 2월 22일, 1차 심사일: 2010년 3월 5일
2차 심사일: 2010년 3월 12일, 게재확정일: 2010년 3월 15일