

AZO 투명전극의 결정성과 광학적 특성

오데레사*

청주대학교 반도체설계공학과, 청주 360-764

(2012년 6월 6일 받음, 2012년 7월 21일 수정, 2012년 7월 25일 확정)

RF 마그네트론 스퍼터에 의해 만들어진 AZO 박막을 기판의 화학적 특성에 따른 광학적 특성에 대하여 조사하였다. 기판은 ICP-CVD방법으로 제작된 SiOC 박막으로 화학적 특성의 변화를 관찰하기 위해서 산소와 아르곤(DMDMOS)가스의 유량비를 다르게 하여 증착하였다. 아르곤의 유량이 증가할수록 Si-O 결합이 증가하였으며, 비정질구조가 증가되었다. 비정질도가 높은 SiOC 박막 위에 성장된 AZO 박막의 거칠기는 감소하였으며, 표면의 평탄도가 개선되었다. 더불어 비정질도가 높은 SiOC 박막 위에 성장된 AZO 박막에서 자외선 영역의 방사 강도가 제일 높았다.

주제어 : AZO, SiOC, 표면거칠기, PL spectra, FTIR

I. 서 론

여러 가지 방법으로 도핑에 의한 n type 혹은 p type ZnO 박막을 이용하여 투명박막 트랜지스터(transparent thin film transistors, TFTs)가 연구되고 있다. 이러한 투명전도성 산화물(transparent conducting oxide, TCO)은 태양전지 혹은 디스플레이 등의 대면적 전자소자에 응용할 수 있어서 많이 연구되고 있다. 그 중에서도 AZO는 고이동도 투명전극 전자소자에 이용 가능한 것으로 알려져 있다. 전극을 형성하는 박막은 높은 광투과율과 $\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 정도의 낮은 전기비저항을 가져야 한다. 가장 널리 사용되는 투명전극으로 ITO (Indium Tin Oxide)는 인듐의 독성, 저온증착의 어려움, 스퍼터링시 음이온 충격에 의한 막손상으로 저항의 증가 및 액정디스플레이의 투명전극으로 사용될 경우 400°C 정도의 높은 온도와 수소플라즈마 분위기에서 장시간 노출 시 열화로 인한 광학적 특성변화가 문제로 지적된다 [1-5]. 이러한 문제 해결의 대안으로 ZnO 산화물 반도체는 ITO 박막에 비해 비저항이 높기 때문에 도핑을 이용한 비저항을 $\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 정도로 낮추어야 한다. ZnO는 일반적으로 격자틈새 Zn 이온(Zn_i^{2+})이나 산소 빈자리이온 (Vo^{2+}) 등과 같은 자연적인 도너 이온이 존재하여 n-형 전도특성을 나타낸다. 또한 억셉터 이온의 낮은 도핑 용해도, 결정 내에서 도핑된 억셉터의 복합체 형성, 그리고 도핑된 도펀트가 격자 틈새 자리에 위치함으로써 발생하

는 전기적인 비활성화때문에 p-형 전도특성을 갖는 ZnO 박막의 형성은 어려운 문제로 알려져 있다. ZnO 산화물 반도체의 내습성향상과 전도성 향상을 위해서 3족 원소인 B, In, Al, Ga 등을 도핑한 ZnO 투명전도막의 연구가 진행되고 있다. 투명전도막으로는 체적 저항율은 다소 높으나 환원성 분위기에 대한 내성, 가시광 영역에서의 높은 광투과율과 저렴한 가격의 장점 등으로 AZO 박막이 주목 받고 있다 [6-9]. 일반적으로 AZO 투명전도막의 전기전도 메커니즘은 Zn 침입형 원자 및 산소공공과 같은 격자결함에 의한 도너의 생성에 크게 의존한다고 보고되고 있다. 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 Al_2O_3 를 첨가하면 반도체 입자 또는 입계에 Al^{3+} 이온으로 도핑되어 도너로 기여하게 되므로 ZnO 입자내의 도너 상태 밀도를 증가시켜 전기적 특성을 향상시키게 된다. 그러나 투명전도성 박막은 기판 물질의 특성에 따라서 결정성이 달라지며, 고이동도를 위해서는 계면에서의 결정성의 불일치를 최소화하는 문제점을 극복해야 한다. AZO 박막은 기판물질에 따른 의존성이 있으며, 기판물질과의 불일치를 해소하기 위한 보호막을 증착하기도 한다 [10-12]. SiOC 박막은 차세대 반도체 소자의 절연막으로서

* [전자우편] teresa@cju.ac.kr

기존의 SiO₂ 박막을 대신할 수 있는 대표적인 층간 절연막으로 알려져 있다 [13].

본 연구에서 SiOC 박막을 제작하기 위해서 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 박막을 성장시켰으며, 박막의 광학적 특성을 조사하였다. 투명전도성 박막으로써 ZnO와 AZO 박막을 SiOC 박막 위에 성장시켜서 광학적인 특성을 조사하였다.

II. 실험방법

SiOC 박막은 p-type(100)Si 기판 위에 플라즈마를 이용한 화학적 기상증착 방법에 의해서 증착되었다. 증착시 RF 파워는 13.56 Mhz에서 900 W이고 dimethyldimethoxy-silane (DMDMOS)과 산소의 혼합 가스에 의한 플라즈마를 유도하고 이온화된 원자들의 재결합이 이루어지면서 박막을 증착하였다. DMDMOS를 이동시키는 Ar의 유량은 3~8 sccm까지 변화시키면서 산소의 유량도 변경하지만 전체의 유량은 10 sccm으로 고정하였다. 샘플의 번호는 Ar의 유량에 따라 3(7)~8(2)(Ar(산소유량))으로 나타내었다. 가스라인은 증착이 이루어지는 동안 35도를 유지하면서, 1분 동안 증착하였다. SiOC 박막을 증착한 뒤 AZO 박막은 rf 마그네트론 스퍼터 방법으로 증착하였다. rf 마그네트론 스퍼터 방법에 의해서 증착하였다. 타겟소스는 AZO (99.99% purity) 2 inch를 이용하여 Ar의 유량은 20 sccm을 흘려주면서 5분 동안 상온에서 AZO 박막을 증착하였다. $\sim 10^{-5}$ Torr 저진공을 뽑고, 공정압력은 1.2×10^{-2} Torr를 유지하였다. 증착시 RF파워는 13.56 Mhz에서 300 W이며, 기판을 회전하면서 박막이 균일하게 증착되도록 하였다. SiOC 박막의 표면의 특성 변화는 유량비를 변화시키면서 증착한 박막표면의 화학적 변화를 관측하기 위해서 FTIR (Fourier transform infrared)과 atomic force microscopy (AFM, S.I.S., GmbH at Cheongju University)를 이용하였다. PL spectra (photoluminance, UV visible spectrometer)는 제논램프를 사용하였으며, 분산기초과학지원연구원의 분석기를 이용하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 ICP-CVD를 사용하여 DMDMOS 프리커서를 이용한 SiOC 박막을 증착하였으며, FTIR 분석을 통하여 여러 가지 유량비에 따른 박막의 결과를 보여주고 있다. DMDMOS 프리커서는 Ar 캐리어가스에 의해 이동하며, 전체 유량은 10 sccm으로 고정하였다. $1,000 \sim 1,200 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서 Si-O-C 관련 결합이 나타나며 2가지 결합의 혼합되어 있는 형태를 보여주고 있다. $1,275 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 Si-CH₃ 결합은 Ar의 유량이 많아질수록 강도가 약해지고 있다. $1000 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 영역의 결합은 왼쪽이 Si-C 결합이며, 오른쪽이 Si-O 결합을 의미한다. 산소의 유량이 줄어들고 있지만 Si-O 결합의 강도가 상대적으로 증가하고 있다 [14].

Ar의 유량비가 많은 샘플에서 Si-CH₃ 결합은 줄어들고 Si-O 결합은 증가하는 이유는 $1,275 \text{ cm}^{-1}$ 의 Si-CH₃ 결합을 해리하고 SiOC 박막으로 재결합되기 위해서 산소가 쓰여지고 있기 때문이다. Si-O 결합의 증가는 비정질도를 높이는 효과를 가져 온다.

Fig. 2는 광학적 특성을 살펴보기 위해 같은 샘플에 대한 PL spectra 분석 데이터이다. 350~600 nm 파장대의 가시광선 영역의 넓은 대역폭을 나타내고 있으며, Ar의 유량이 증가할수록 강도는 증가하고 있다. 또한 픽의 위치가 짧은 영역으로 기울어지고 있다.

Fig. 3은 SiOC 박막의 두께와 굴절률을 측정한 결과인데 Ar의 유량이 증가할수록 두께는 작아지고 있으며, 샘플

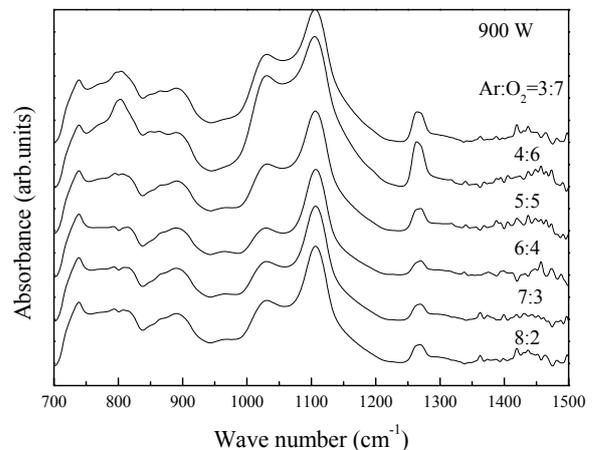


Figure 1. FTIR spectra of SiOC thin films with various flow rate ratios of Ar and O₂ gases, but total is 10 sccm.

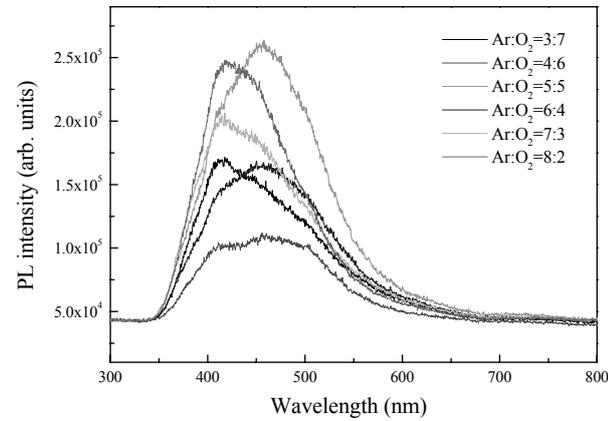
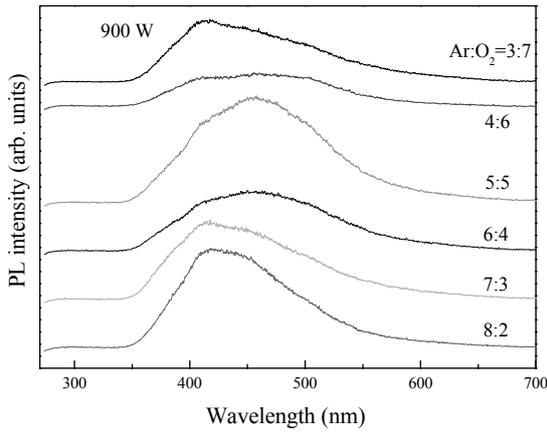


Figure 2. PL spectra of SiOC thin films with various flow rate ratios of Ar and O₂ gases.

(Ar유량기준) 5와 6에서 변화가 일어나고 있는 것을 확인할 수 있다. Fig. 2에서 PL 강도의 변화가 심하게 나타나는 곳도 샘플 5와 6 사이에서 일어났다.

Fig. 4는 CVD방법에 의해 제작된 SiOC 박막 위에 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 AZO 박막을 증착한 후 PL 분석을 한 결과를 보여준다. PL spectrum은 360~780 nm 영역으로 넓게 분포되어 있으며, Ar의 유량이 많을수록 짧은 파장 픽의 강도가 점점 더 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 가장 짧은 파장대를 제외한 나머지 파장대에서 픽의 강도는 점차적으로 줄어들고 있는 것을 관찰할 수 있다. SiOC 막 위에 AZO 박막 형성 후, 짧은 파장대의 픽이 증가하는 것은 AZO 박막의 결정성이 더 높아진다는 의미를 내포하고 있으며, 이는 SiOC 박막의 비정질도가 가장 높은 박막에 해당한다. 샘플 5와 6 사이에서 변화가 심한 것은 Fig. 3의 두께의 변화에 대한 결과와 일치한다.

Fig. 5는 SiOC/Si 기판위에 AZO 박막을 증착 후 PL 분

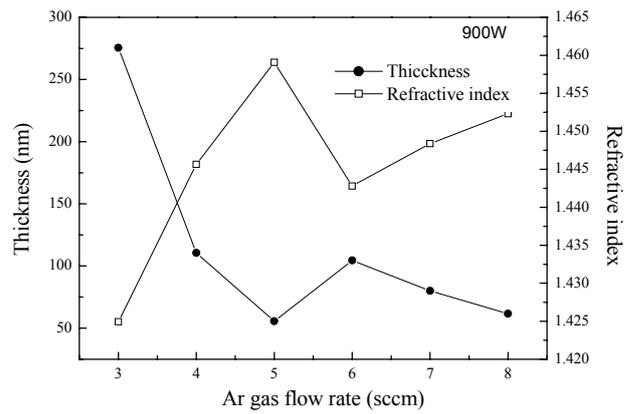


Figure 3. Thickness and refractive index of SiOC thin films with various flow rate ratios of Ar and O₂ gases.

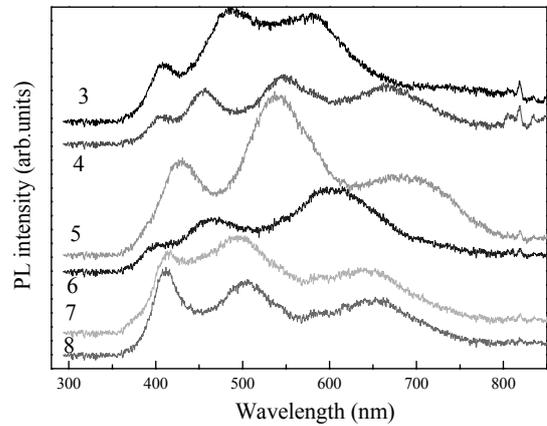


Figure 4. PL spectra of AZO/SiOC thin films with various flow rate ratios of Ar and O₂ gases, the numbering is the Ar gas flow rate.

석을 이용하여 에너지 갭으로 나타낸 분석결과이다. ZnO 산화물 반도체에서 관측되는 가시광 영역에서 일어나는 방사는 박막 내부의 진성의 결함들로부터 기인한다. SiOC 박막의 비정질성 때문에 ZnO/SiOC/Si 박막의 경우 많은 결함들로 인하여 에너지 갭의 대역폭이 넓은 것을 알 수 있다. 2.45 eV 영역은 Green emission, 2.8 eV 영역은 Blue emission, 3.0 eV 영역은 Ultra violet emission에 해당한다. Orange-red emission (2.0 eV)은 Zinc 공공 혹은 과잉 산소에 기인한다. Green emission (2.45 eV)은 전도대역에서 V_o 준위로 내려오거나 혹은 Zn_i 대역에서 V_o 준위로 내려오면서 발생하는 전자홀 쌍의 재결합 혹은 산소공공에 기인한다. 2.8 eV 영역은 Blue emission은 전도대 혹은

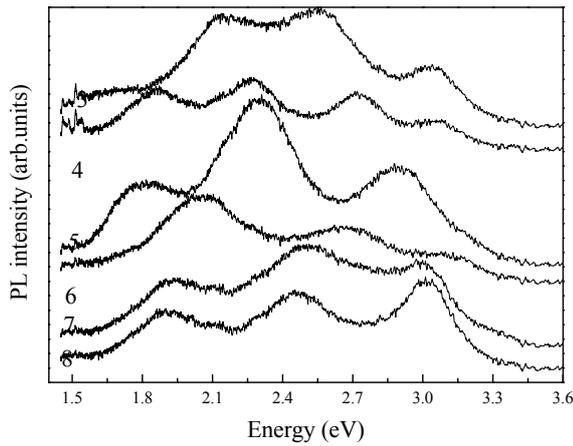


Figure 5. Energy gap of AZO/SiOC/Si films obtained from PL spectra.

Zni 준위에서 Vzn 준위로의 천이에 기인하며, Ultra violet emission (3.0 eV)은 Zn₂ 준위에서 가전자대역으로 떨어지는 대역 천이에 기인한다 [4]. ZnO 산화물 반도체에서 violet emission 혹은 blue emission은 결정성과 밀접한 관계가 있으며, 결정질이 높을수록 강도가 커지는 경향이 있다 [9,10]. 샘플 8의 경우 Ultra violet emission (3.0 eV)에 해당하는 픽의 강도가 매우 크며, Ultra violet emission (3.0 eV)은 SiOC 박막 공정에서 Ar의 함량이 많을수록 강도는 점점 증가하는 것을 알 수 있다. FTIR 분석으로부터 SiOC 박막에서 Ar의 함량이 증가하는 1,100 cm⁻¹ 근처에서 나타나는 Si-O 결합의 증가와 일치한다. Si-O 결합의 증가는 비정질도와 관계가 있으며, Si-O 결합의 증가는 SiOC 박막의 비정질도가 더 높아진다는 의미를 갖는다.

Fig. 6은 SiOC 박막위에 AZO를 성장시킨 후 AFM분석으로부터 표면거칠기(roughness)를 측정한 결과인데, 기판재료로 사용되는 SiOC 박막을 제작하는데 있어 Ar 가스를 많이 사용할수록 표면거칠기(roughness)가 감소하는 것을 알 수 있다.

표면거칠기가 감소하는 것으로부터 표면의 평탄도는 개선되는 것을 알 수 있다. Fig. 4에서 Ar가스의 양이 증가할수록 Ultra violet emission의 증가는 비정질성이 개선된 SiOC 박막 위에서 AZO 박막의 성장이 개선되어 결정성이 우수해진 결과라고 볼 수 있다.

Fig. 7은 유량에 따른 SiOC 기판과 AZO 박막이 성장된 후의 PL 스펙트라를 비교 분석한 결과이다. 에너지가 낮은 경우 SiOC 박막은 반응을 하지 않으나 에너지가 큰

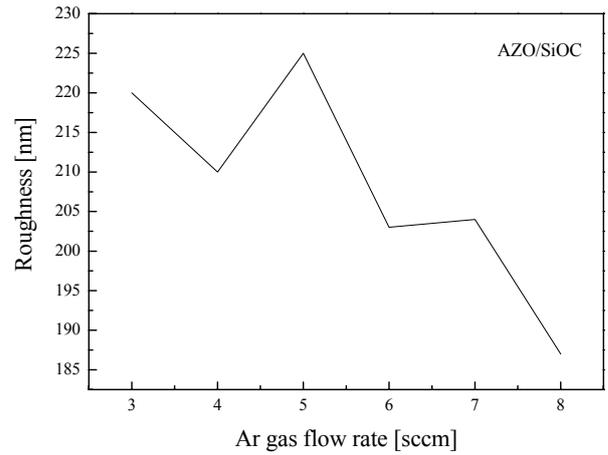


Figure 6. Roughness of AZO/SiOC/Si thin films.

경우 SiOC 박막에서 신호의 강도가 커지고 있다. 특히 violet emission과 blue emission의 발생 영역에서 SiOC 박막의 신호의 강도가 크게 증가하고 있는 것으로부터 AZO 박막의 결정성을 개선시키는 violet emission과 blue emission의 기원이 SiOC 박막으로부터 기인한다는 것을 알 수 있다. AZO 박막의 성장 모습이 SiOC 박막에 따라서 다양한 형태로 나타나고 있으며, SiOC 박막의 픽이 높은 에너지를 갖고 강도가 강할 경우 AZO 박막에서 violet emission이 강하게 나타났다. 그러나 SiOC 박막의 픽이 낮은 에너지를 갖고 강도가 약할 경우 AZO 박막을 증착한 뒤 에너지에 따른 파형을 살펴보면, AZO/SiOC 박막은 green emission 혹은 orange-red emission이 강하게 나타나는 것을 알 수 있다.

IV. 결 론

투명전극으로써 많이 사용되고 있는 AZO 박막에 대하여 기판의 화학적 특성에 의존하는 광학적 특성을 조사하였다. 기판재료의 비정질도에 따른 AZO 박막의 특성이 달라지는 것을 조사하기 위하여 고주파 마그네트론 스퍼터를 사용하여 AZO 박막을 증착하였으며, 기판으로 사용되는 물질은 비정질도가 다르게 하기 위해서 반응하는 가스유량 비가 다르게 증착된 SiOC 박막을 사용하였다. SiOC 박막은 분극의 감소에 의한 비정질성을 갖는 절연박막으로 SiO₂에 비하여 절연성이 우수한 물질이다. ICPCVD 방법으로 제작된 SiOC 박막은 Ar 가스의 양이 증가함에 따라서

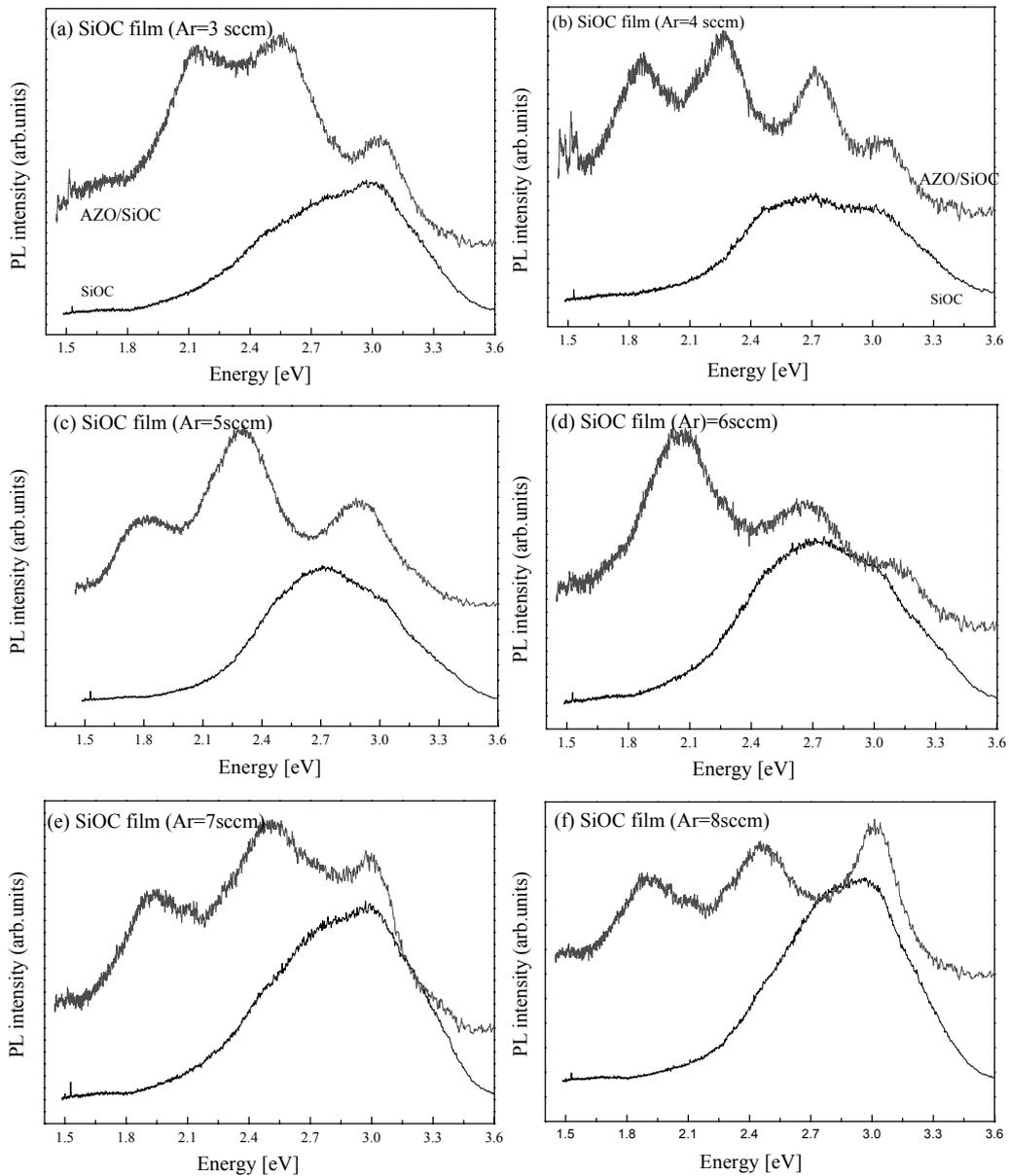


Figure 7. Comparison of Energy gap between SiOC films and AZO/SiOC/Si films in the case of SiOC films with various gas flow rates.

Si-O 결합이 증가하면서 비정질성이 우수해졌으며, AZO 박막을 증착한 후 표면거칠기 (roughness)가 낮아지고 평탄도가 우수해지는 것을 확인하였다. 특히 violet emission의 강도가 커지면서 AZO 박막의 결정성이 우수해지는 것을 확인하였다.

참고문헌

- [1] M. S. Kim, K. G. Yim, G. Y. Leem, S. R. Kim, G. W. Nam, D. Y. Lee, J. S. Kim, and J. S. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **59**, 2354 (2011).
- [2] T. E. Park, D. C. Kim, B. H. Kong, and H. K. Cho, *J. Korean Phys. Soc.* **45**, S697 (2004).
- [3] J. Heo, H. J. Kim, J. H. Han, and J. W. Shon, *Thin Solid Films* **515**, 5035 (2007).

- [4] C. H. Ahn, Y. Y. Kim, D. C. Kim, S. Kumar Mohanta, and H. K. Cho, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 013502 (2009).
- [5] Y. Kanemitsu, T. Futagi, T. Matsumoto, and H. Mimura, *Phys. Rev. B.* **49**, 14732 (1994).
- [6] M. K. Mazumder, R. Moriyama, D. Watanabe, C. Kimura, H. Aoki, and T. Sugino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 2006 (2007).
- [7] H. Hosono, *J. Noncrystalline Solids* **352**, 851 (2006).
- [8] Y. Y. Peng, T. E. Hsieh, and C. H. Hsu, *Nanotechnology* **17**, 174 (2006).
- [9] A. Grill and D. A. Neumayer, *J. Appl. Phys.* **94**, 6697 (2003).
- [10] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, M. K. Crawford, E. N. Blanchard, A. Z. Kattamis, and S. Wagner, *J. Appl. Phys.* **102**, 074512 (2007).
- [11] J. S. Park, J. K. Jeong, Y. G. Mo, H. D. Kim, and C. J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 93 (2008).
- [12] S. Fernandez, A. Martinez-Steele, J. J. Gandia, and F. B. Naranjo, *Thin Solid Films* **517**, 3152 (2009).
- [13] T. Oh and C. H. Kim, *IEEE Trans. Plasma Science* **38**, 1598 (2010).
- [14] T. Oh and C. K. Choi, *J. Korean Phys. Soc.* **56**, 1150 (2010).

Crystallization and Optical Properties of Transparent AZO Thin Films

Teresa Oh*

Department of Semiconductor Engineering, Cheongju University, Cheongju 360-764

(Received June 6, 2012, Revised July 21, 2012, Accepted July 25, 2012)

The optical properties of AZO thin films prepared by the RF magnetron sputtering system was studied to research the dependance of chemical properties of substrate. The substrate was the SiOC film deposited by Inductively coupled plasma chemical vapor deposition with various gas flow rate of O₂ and Ar (DMDMOS). In accordance with the increase of Ar gas flow rates, the Si-O bond in the SiOC film increased and then progressed the amorphism. The roughness of AZO grown on SiOC film with high degree of amorphism decreased and then improved the flatness of surfaces. Moreover, the ultra violet emission with high intensity was spontaneously induced in the AZO film grewed on SiOC film with high degree of amorphism.

Keywords : AZO, SiOC, Roughness, PL spectra, FTIR

* [E-mail] teresa@cju.ac.kr