

## 높은 비저항을 갖는 ZnO 박막 증착에 관한 연구

차경환, 이규항, 조남인, 남형진(책임저자)\*

선문대학교 전자공학과

### 초록

본 연구에서는 높은 비저항을 갖는 ZnO 박막 증착 방법 및 특성의 안정성 향상 방안을 강구하였다. 그 결과 상온에서 O<sub>2</sub>/Ar 비율을 1로 설정하는 것이 최적 조건임을 확인하였다. 또한 열처리 이전에 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 처리하는 것이 특성 안정성 향상의 한 가지 방안임을 알 수 있었다. 본 연구의 결과를 토대로 증착조건에 따른 박막특성 변화를 설명하는 모델을 제시하였다.

### 1. 서론

현재 FPD 분야는 매우 급속도로 성장하고 있다. 국내 업체에서는 TFT-LCD 나 PDP 같은 경우 100 인치에 달하는 대형 디스플레이 시제품이 제작 되었을 정도로 기술력이 존재하는 상태이다. 하지만 TFT-LCD 의 경우 구동 소자의 재질 때문에 각각의 pixel 에서 100%의 빛을 발광하지 못하는 단점이 있다. 또한 EL 에서는 아직 passive pixel 구조를 채택하고 있어 이런 분야에서는 투명반도체의 개발을 필요로 한다. 투명반도체로서 ZnO 에 대해 많은 연구가 수행되고 있으며 이를 사용한 반도체소자 제작도 이미 발표되고 있다[1-2]. 그러나 p-type ZnO 제작에는 적지 않은 어려움이 잔존하며 특성의 불안정성은 ZnO 사용의 확대에 걸림돌로 작용하고 있다. 본 연구에서는 FPD 용 TFT array 제작을 목표로 높은 비저항의 ZnO 박막 증착 방법과 그 특성의 안정성을 향상시키는 방안에 대한 연구를 수행하였다.

### 2. 실험 방법

증착에는 RF magnetron sputtering 을 이용하였으며 target 은 ZnO(4N)를 기판은 500nm SiO<sub>2</sub> 를 사용하였다. RF power 는 200 또는 240W 를 사용하였고 증착 시 압력은 20 또는 40mtorr 로 조절하였다. Ar 의 주입량은 64sccm 으로 고정하고 O<sub>2</sub> 주입량을 변화시켰으며 기판온도는 실온에서 550℃까지 변화하였다. 증착 후에는 3-zone furnace 를 이용하여 annealing 을 하였다. Annealing 은 650℃에서 20 분간 O<sub>2</sub> gas 분위기에서 진행되었으며 특성의 안정성 실험을 위해서는 열처리 공정 전에 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 를 사용 30℃에서 1 분간 처리하였다.

박막의 물성 및 전기적 특성 분석을 위해서는 XRD, FESEM 및 four-point probe, I-V, Hall 측정을 각각 사용하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

FESEM 결과 30 분 간 증착한 막 두께는 약 110nm 이었으며 O<sub>2</sub> annealing 은 두께의 감소를 초래했다. XRD 분석결과 박막의 (002) interplanar distance 가 bulk 에 비해 크게 관측되어 compressive stress 가 존재함을 알 수 있었으며 증착 시 기판온도가 증가할수록 stress 가 완화되었고 O<sub>2</sub> annealing 에 의해서도 완화되었다. 반면 stress 정도는 O<sub>2</sub>/Ar 비율에는 민감하지 않았다. 한편 증착된 샘플들의 비저항은 커서 측정할 수 없었고 열처리 후 측정한 결과 O<sub>2</sub>/Ar 비가 1 인 샘플이 가장 큰 값을 보였다. 주목할 것은 열처리 중에 비저항을 측정할 경우 O<sub>2</sub> 분위기에서 측정한 값이 H<sub>2</sub> 분위기에서 측정한 값보다 크다는 점이다. 즉, O<sub>2</sub> annealing 과정에서 O<sub>2</sub> 는 V<sub>o</sub> 를 감소시키는 작용을 하는 것으로 보여진다. 그림 1(a)에는 열처리 후 획득한 Hall 분석결과를 제시하였다. O<sub>2</sub>/Ar 비율이 1 보다 크면 p-type 특성을 0.8 보다 작으면 n-type 전도성을 나타냈다.

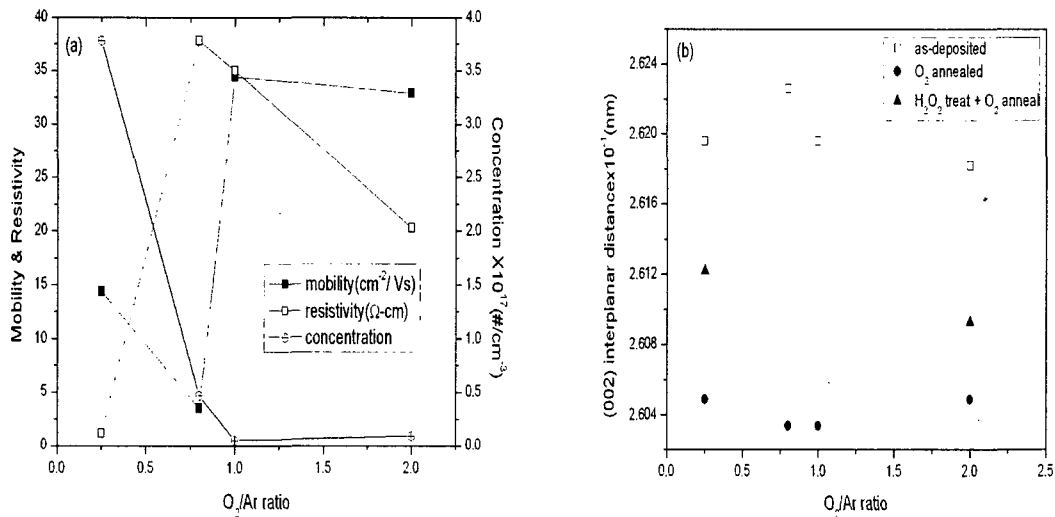


그림 1. (a) Hall 분석결과, (b) XRD 분석에 의한 (002) interplanar distance

한편 특성 안정성 향상을 위해 열처리 전 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리한 샘플의 경우 FESEM 분석 결과 void 가 현저히 감소되었다. 그림 1(b)는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 로 처리를 한 경우와 안 한 경우에 대한 XRD 분석 결과이다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 로 처리한 샘플이 열처리 후에도 특성 변화가 크지 않음을 알 수 있다. 또한 열처리에 의한 비저항의 감소 정도도 훨씬 작았다. 그림 2 에는 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리한 샘플과 안 한 샘플의 FESEM 표본 사진을 제시하였다.

그림 3 에는 as-deposited 샘플과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리 후 O<sub>2</sub> annealing 한 샘플에 대해 상온에서 실시한 PL 분석결과를 제시하였다. Zn-rich 경우 모든 샘플에서 D<sup>0</sup>X 의 LO replica peak 가[3] 관측되었다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 열처리의 효과는 신호 크기의 증가로 나타났다. 반면 O<sub>2</sub>-rich 경우 as-deposited 샘플에서는 D<sup>0</sup>X 이외에도 DAP peak[4]가 관찰되었으며 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 열처리를 한 경우 D<sup>0</sup>X replica 는 거의 사라지고 DAP peak 가 두드러지게 관찰되었다. 단 위에서 언급한 peak 들의 assignment 에 있어 PL 측정 온도에 따라 spectrum 이 high energy 쪽으로 shift 함을 감안하였다.

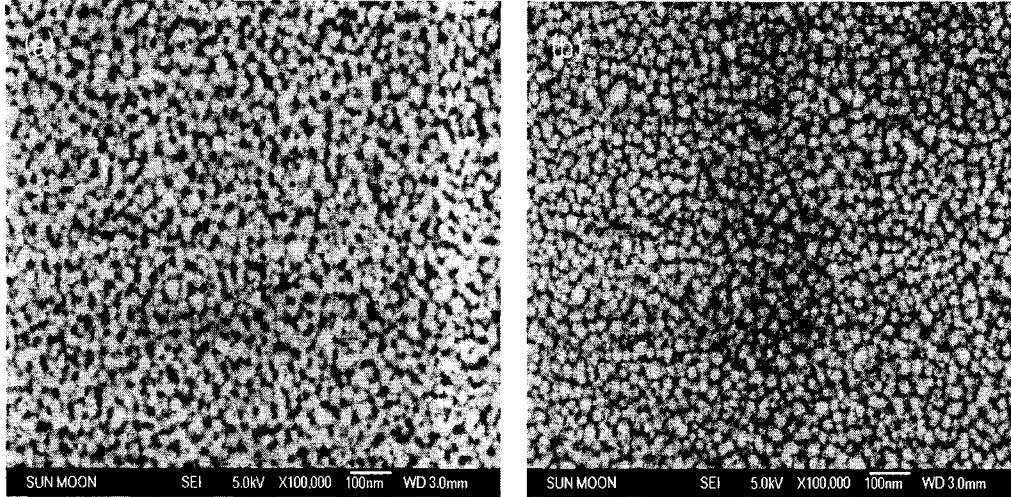


그림 2. FESEM 표면 사진 (a) as-deposited 샘플 (b) 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리한 샘플

이러한 관찰 및 고찰을 토대로 다음의 모델을 제시한다. 우선 전도도에 기여하는 defects 는  $V_{Zn}$ ,  $Zn_i$  이며  $V_o$  는 자기 보상을 통해 간접적으로 기여한다[5]. 실온에서 제작한 O<sub>2</sub>-rich 샘플의 경우 주로  $V_{Zn}$  가 형성되나  $V_o$  도 일부 생성되며 자기 보상에 따라 전도도에는 큰 영향을 못 미친다. Zn-rich 상태에서는  $V_o$  가 주로 생성되나 deep level defect[5] 이며  $Zn_i$  은 heat of formation 이 비교적 높아[6] 상온에서는 밀도가 높지 않을 것으로 판단된다. O<sub>2</sub> annealing 은  $V_o$  의 감소와  $Zn_i$  의 생성을 초래하게 되는데 O<sub>2</sub>-rich 인 경우엔 큰 formation energy 때문에 생성율이 저조할 것으로 예상된다. 결과적으로 O<sub>2</sub>-rich 샘플의 경우엔 열처리 후  $V_{Zn}$  의 농도가 많아 p-type 특성을 갖는 반면 Zn-rich 의 경우엔 열처리 후 형성된  $Zn_i$  에 의해 n-type 특성을 갖게 된다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리는 이러한 변화의 정도를 감소시켜 막막 특성의 안정성을 향상시키는 것을 알 수 있다.

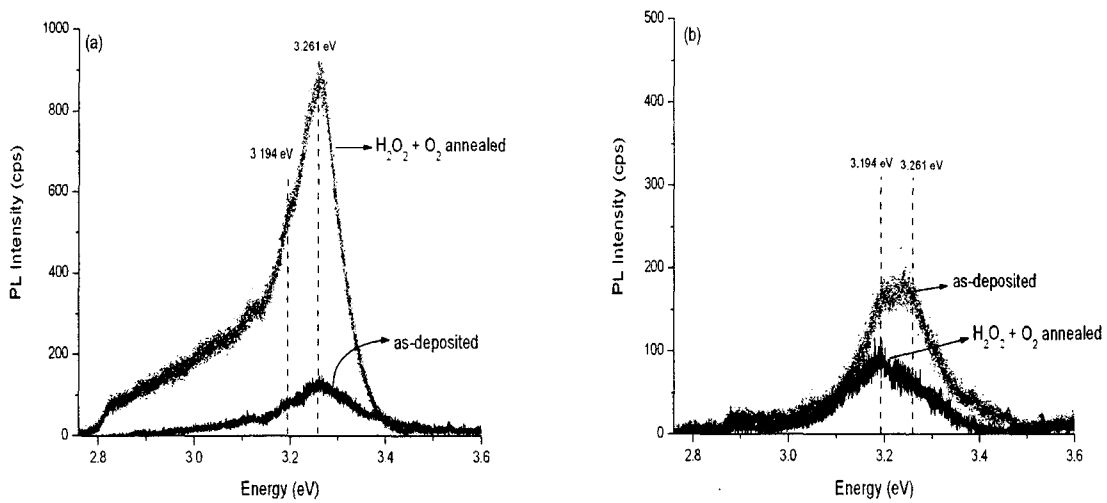


그림 3. PL 분석결과; (a) Zn-rich 샘플, (b) O<sub>2</sub>-rich 샘플

#### 4. 결론

본 연구에서는 상온에서 증착된 as-deposited 샘플들은 매우 높은 비저항을 갖으며 산소 분위기에서의 열처리에 의해 비저항이 감소하는 것으로 관찰되었다. 또한 상온에서 O<sub>2</sub>/Ar 비율을 1로 설정하여 증착한 ZnO 박막이 O<sub>2</sub> 열처리 후 가장 높은 비저항을 갖는 것으로 관측되었다. Zn-rich 조건에서 증착된 경우 열처리 여부와 관계없이 D<sup>0</sup>X의 LO replica peak가 관측된 반면 O<sub>2</sub>-rich 경우 as-deposited 샘플에서는 D<sup>0</sup>X와 DAP peak가 보였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 열처리를 하면 DAP peak가 두드러지게 나타났다. 즉, O<sub>2</sub>-rich 경우 실온 제작 시 V<sub>Zn</sub>가 주로 형성되나 V<sub>o</sub>도 일부 생성되어 자기 보상이 이루어지나 O<sub>2</sub> annealing 후엔 V<sub>o</sub> 감소에 의해 p-type 특성을 갖는 Zn-rich 샘플의 경우 실온 제작 시 V<sub>o</sub>가 주로 생성되며 O<sub>2</sub> annealing은 V<sub>o</sub> 감소와 Zn<sub>i</sub> 생성을 초래하게 되어 n-type 특성을 갖게 된다. 또한 열처리 전 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 처리할 경우 샘플의 특성 변화가 크지 않은 것으로 관측되어 특성 안정성이 향상됨을 알 수 있었다. 이러한 결과들은 차후 p-type ZnO의 특성 안정화에도 사용될 수 있으리라 판단된다.

#### 참고문헌

- [1] P. Wang, N. Chen, Z. Yin, F. Yang, C. Peng, R. Dai, and Y. Bai, J. Appl. Phys. 100, 43704 (2006)
- [2] Y. Kwon, Y. Li, Y. W. Heo, M. Jones, P. H. Holloway, D. P. Norton, Z. V. Park, and S. Li, Appl. Phys. Lett. 84 (14), 2685 (2004)
- [3] H. P. He, F. Zhuge, Z. Z. Ye and L. P. Zhu, J. Appl. Phys. 99, 23503 (2006)
- [4] D. C. Look and D. C. Reynolds, Appl. Phys. Lett. 81, 1830 (2002)
- [5] S. B. Zhang, S. H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev. B 63, 75205 (2001)
- [6] F. Oba, S. R. Nishitani, S. Isotani, and H. Adachi, J. Appl. Phys. 90 (2), 824 (2001)