

스퍼터링시 산소 가스 첨가에 따른 HAZO 박막의 물성 분석

전현식, 이상혁, 박진석
한양대학교 전자시스템공학과

Effects of additive oxygen gas in sputtering on the properties of HAZO thin films

Hyun-Sik Jun, Sang-Hyuk Lee, Jin-Seok Park
Dept. of Electronic Systems Engineering, Hanyang University

Abstract - In this study, HAZO thin films were deposited on glass substrates at room temperature via co-sputtering with RF magnetron sputter. The effects of additive oxygen gas in sputtering on the structural and optical characteristics of HAZO thin films were investigated using X-ray diffraction and UV/Vis spectrometer. The experimental results confirmed that the hafnium oxides formed in the HAZO films when they were deposited with oxygen gas, which affected on the structure and transmittance of the films.

1. 서 론

최근 디스플레이 구동 소자로 사용되고 있는 박막 트랜지스터(thin film transistor, TFT)의 활성층(active layer)로서 산화물 반도체가 활발히 연구되고 있다. 산화물 반도체의 기반이 되는 산화아연(zinc oxide, ZnO)은 기존 TFT의 활성층으로 널리 사용된 비정질 실리콘(amorphous silicon, a-Si)에 비해 10배 이상의 높은 전자 이동도를 가지기 때문에 초고해상도/고속구동 디스플레이에 사용되기에 적합하며, 가시광선 영역에서 높은 광 투과성을 지니기 때문에 투명 및 플렉서블 디스플레이에 사용되기 적합하다[1-4]. 하지만 ZnO가 TFT의 활성층 재료로 사용되기 위해서는 적절한 비저항이 확보되어야 하는데 일반적으로 가장 많이 사용되고 있는 스퍼터링(sputtering)에 의해 증착된 ZnO 박막은 비저항이 너무 높다. 이를 해결 하기 위하여 알루미늄을 도핑한 ZnO(Aluminum-doped ZnO, AZO)를 이용하여 적절한 전기적 특성을 확보하려는 연구가 진행되고 있다[5]. 하프늄(hafnium, Hf)은 고온에 잘 견디며 산소와의 높은 친화도 때문에 ZnO 내의 바이어스 스트레스에 안정적이라고 알려져 있다. 하지만 지금까지는 Hf을 이용한 산화물 반도체의 TFT 적용에 관한 연구는 초기 단계에 머물러 있다.

일반적으로 TFT의 활성층으로 사용되어지는 산화물 반도체는 펄스 레이저 증착법(pulsed laser deposition, PLD), DC 마그네트론 스퍼터링 또는 RF 마그네트론 스퍼터링을 통해 증착 된다. 그 중 RF 마그네트론 스퍼터링은 증착 및 조성제어가 용이하기 때문에 널리 사용되는 증착법이다. 스퍼터링에 사용되는 반응가스(reactive gas)들은 TFT의 구조적/광학적 특성에 영향을 끼칠 수 있다.

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 AZO와 Hf 타겟을 활용하여 다중 스퍼터링 방법을 통해 HAZO 박막을 증착하였고 산소(O₂)의 첨가 비율을 조절하여 반응가스들에 의한 HAZO 박막의 구조적/광학적 변화를 체계적으로 비교/분석하였다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

HAZO 박막은 RF 마그네트론 스퍼터를 활용하여 Hf 타겟(99.999%)과 AZO 타겟(99.999%)을 다중 스퍼터링 방법에 의해 유리 (Corning 1737) 기판 위에 증착하였다. 기판의 유기물을 제거하기 위해 아세톤에서 10분, 메탄올에서 5분, 탈이온수에서 10분동안 초음파 세척기를 통해 클리닝을 실시하였고 질소 블로잉을 통해 건조시켰다. 기판은 4rpm의 속도로 회전시켜 증착하였고 증착 조건은 AZO 타겟의 RF power를 100W로 고정시킨 상태에서, Hf 타겟의 RF power를 0-60W 범위로 10W 간격으로 증가시켰고 200nm의 일정한 두께로 증착하기 위해 각 power에 따라 증착 시간을 조정하였다. Hf 타겟의 RF Power에 따른 증착 시간은 <표 1>과 같다. 기판온도는 상온, 가스 압력은 10mTorr로 고정시켰고 가스 유입량은 각각 아르곤(Ar) 80sccm과 산소 1sccm 첨가하였다.

HAZO 박막의 구조적 분석과 투과율을 관찰하기 위해서 엑스선 회절 분석기(XRD, Rigaku D, MAX-2500) 및 UV/Vis 광투과도 분석기(Optical Transmittance Analyzer, SCINCO, S-3100)를 사용하였다.

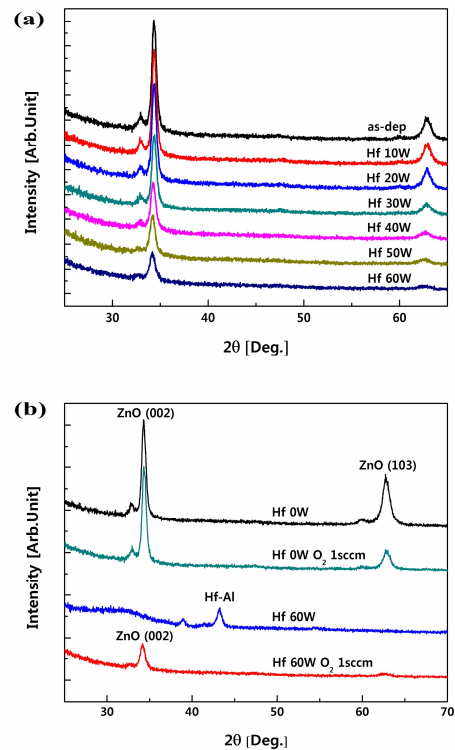
<표 1> Hf 타겟의 RF Power에 따른 증착 시간 및 XRD 피크, 가시광선 영역내의 투과율

RF Power [W]	Time [min]	XRD 피크 [°]	투과율 [%]
0	180	34.42, 62.72	90.08
10	180	34.36, 62.96	91.09
20	150	34.36, 62.84	90.37
30	80	34.40, 62.82	87.10
40	48	34.24, 62.82	84.63
50	38	34.14, 62.70	85.50
60	29	34.20, 62.90	87.73

2.2 결과 및 고찰

2.2.1 산소 첨가에 따른 HAZO의 구조적 특성 변화

그림 1의 (a)는 아르곤 및 산소 가스를 주입하여 Hf RF 파워를 0-60W까지 10W 단위로 변화시키며 제작한 HAZO 박막의 구조적 특성을 XRD 장비를 통해 비교한 결과이다. 그림 1의 (b)는 산소 가스 첨가 유무에 대한 XRD 결과를 비교하기 위해 Hf을 도핑하지 않은 AZO 박막 및 Hf 타겟의 파워를 60W로 증착한 HAZO 박막에 대해 산소 가스를 1sccm 첨가하기 전후의 구조적 변화를 분석한 그래프이다.

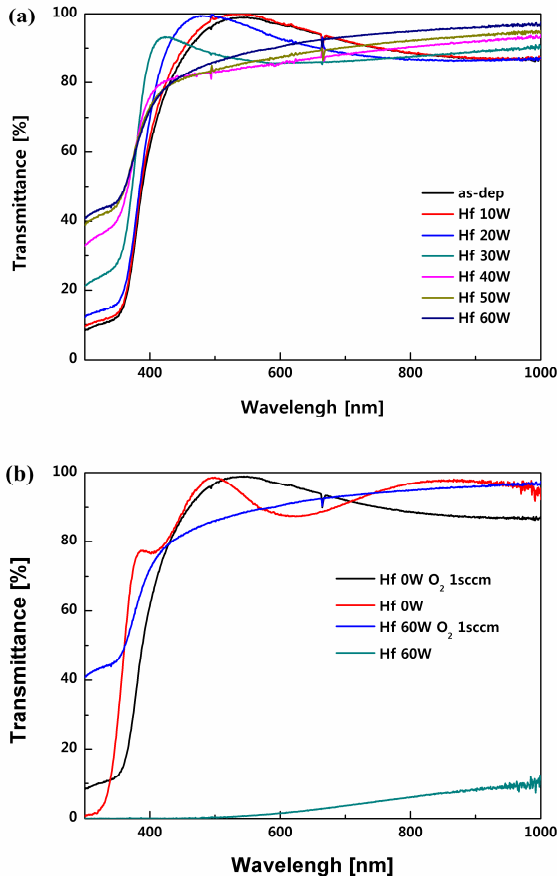


<그림 1> (a) Hf 타겟 파워 및 (b) 산소 첨가 유무에 따른 HAZO 박막의 구조적 변화

그림 1의 (a)에서 산소 가스가 첨가된 경우 Hf 타겟 파워에 따라 형성되는 XRD 피크(peak)는 <표 1>과 같다. Hf 타겟 파워가 20W 이하인 경우 약 34.3°와 62.7°에서 ZnO-(002)와 ZnO-(103) C축 성장 피크가 관찰되었다. 또한, 상기 두 피크를 통해 HAZO 박막이 다결정질(polycrystalline)의 구조를 유지하고 있는 것으로 판단된다. 이러한 XRD 결과는 일반적으로 알려진 AZO 박막(as-dep) 상태에서의 구조와 거의 유사한 형태를 보인다. Hf 타겟 파워가 30W 이상 증가하는 경우 XRD 피크의 강도(intensity)가 낮아지는 것이 관찰되었다. Hf 타겟 파워가 증가하는 경우 HAZO 박막내의 Hf 성분이 증가하게 되며 그 결과로 Hf과 산소간의 결합이 발생한다. 피크 강도의 감소는 이러한 Hf과 산소간의 결합으로 생성된 산화하프늄(hafnium oxide, HfO₂)에 의한 영향으로 판단되며 산화하프늄은 상온에서 비정질(amorphous) 형태의 구조를 갖는 것으로 보고된 바 있다[6]. 그림 1의 (b)에서 Hf 타겟 파워가 0W인 경우 산소 가스를 첨가하기 전후 모두 AZO 박막 형태의 구조를 유지하기 때문에 산소 가스의 첨가 유무에 관계 없이 다결정질 구조를 유지하는 것을 관찰하였다. Hf 타겟 파워가 60W인 경우 산소 가스를 첨가하기 전의 HAZO 박막은 ZnO 피크가 사라지고 약 43°에서 새로운 피크를 나타냈다. 이러한 XRD 결과는 Hf 타겟 파워의 증가로 인해 HAZO 박막내의 Hf 성분이 증가하게 되고, 이로 인해 금속 성분의 Hf 및 Al과 결합할 산소 이온의 결핍으로 인한 Hf과 Al간의 결합이 증가하게 되어 발생한 것으로 보인다. 반면 산소 가스를 첨가한 경우 Hf 타겟 파워가 증가하여 HAZO 박막내의 Hf 성분이 증가하더라도 Hf이 메탈성분으로 존재하지 않고 산소와 결합하여 산화하프늄을 형성하기 때문에 산소를 첨가하지 않은 경우 관찰되었던 Hf과 Al의 결합으로 인한 피크가 성장되지 않는다.

2.2.2 산소 첨가에 따른 HAZO의 광학적 특성변화

그림 2의 (a)는 아르곤 및 산소 가스를 주입하여 Hf 타겟 파워를 0-60W까지 10W 단위로 변화시키며 제작한 HAZO 박막의 광학적 특성을 광투과도 분석 장비를 통해 비교한 결과이다. 그림 2의 (b)는 산소 가스 첨가 유무에 대한 투과율 결과를 비교하기 위해 Hf을 도핑하지 않은 AZO 박막 및 Hf 타겟의 파워를 60W로 증착한 HAZO 박막에 대해 산소 가스를 1sccm 첨가하기 전후의 투과율 변화를 분석한 그래프이다.



<그림 2> (a) Hf 타겟 파워 및 (b) 산소 첨가 유무에 따른 HAZO 박막의 투과율 변화

그림 2의 (a)에서 산소를 첨가하여 제작된 HAZO 박막의 가시광선 영역(visible wavelength region, 380-780nm) 내에서 투과율 수치는 <표 1>과 같으며 85%이상의 높은 투과율이 관찰되었다. 특히, Hf 타겟 파워가 30W 이상으로 Hf의 함유량이 높은 HAZO 박막도 높은 투과율이 유지되는 것을 관찰 할 수 있는데, 이러한 결과는 HAZO 박막 내의 Hf 성분과 첨가된 산소의 결합으로 형성되는 산화하프늄 성분의 영향으로 판단된다. 산화하프늄은 가시광선 및 적외선 영역(infrared region, 780-1000nm)에서 85%이상의 높은 투과율을 갖는 것으로 보고된 바 있다. 또한 자외선 영역(ultraviolet region, 100-380nm)에서 투과율이 급격히 감소하는 현상이 관찰되었다. 이러한 결과는 산화하프늄 내의 전자가 가전자대(valence band)에서 전도대(conduction band)로 이행하는 대간전이(interband electronic transition) 과정에 의한 것으로 판단된다[6]. 그림 2의 (b)에서 Hf 타겟 파워가 0W인 경우 산소를 첨가한 후의 가시광선 영역 투과율은 90.08%로 산소를 첨가하지 않은 박막의 투과율인 89.23%와 큰 차이를 보이지 않았다. 하지만 Hf 타겟 파워가 60W인 경우 산소를 첨가한 후의 가시광선 영역 투과율은 87.73%로 산소를 첨가하지 않은 박막의 투과율인 1.45%에 비해 높은 투과율을 나타내었다. 산소를 첨가하지 않은 박막에서 Hf 타겟 파워가 증가함에 따라 투과율이 감소하는 결과는 그림 1의 XRD 결과에서 보인 바와 같이, HAZO 박막 내의 Hf 및 Al 금속 성분이 증가하였기 때문으로 보여진다. 반면 산소를 첨가한 HAZO 박막의 경우 Hf 타겟 파워가 증가한 상태에서도 산화하프늄의 형성으로 높은 투과율을 유지하는 것이 확인되었다.

3. 결론

본 연구에서는 차세대 박막 트랜지스터의 활성층으로 활용하기 위한 HAZO 박막을 RF 마그네트론 스퍼터를 활용한 다중 스퍼터링 방법으로 제작하였다. 스퍼터링시 산소 가스를 첨가한 HAZO 박막의 경우 Hf 타겟 파워의 증가로 Hf 성분이 증가함에 따라 산화하프늄을 형성하는 구조적 특성이 관찰되었다. 스퍼터링시 산소 가스를 첨가하지 않고 제작한 HAZO 박막의 구조적 특성과 차이를 보이는 것으로 보아 산소 가스가 HAZO 박막의 제작 시 구조적 특성에 영향을 끼치고 있음을 확인할 수 있다. 또한 산소 가스를 첨가한 HAZO 박막의 경우 Hf 성분이 증가했음에도 산소 가스를 첨가하지 않고 제작된 HAZO 박막에 비하여 가시광선 영역 내의 투과율이 높은 상태로 유지되고 있음을 확인할 수 있다.

[참고 문헌]

- [1] R. L. Hoffman, B. J. Norris, and J. F. Wager, "ZnO-based transparent thin-film transistors", *Appl. Phys. Lett.*, 82, 733, 2003
- [2] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, and G. Nunes Jr, "Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering", *Appl. Phys. Lett.*, 82, 1117, 2003
- [3] E. M. C. Fortunato, P. M. C. Barquinha, A. C. M. B. G. Pimentel, A. M. F. Gonçalves, A. J. S. Marques, L. M. N. Pereira, and R. F. P. Martins, "Fully transparent ZnO thin-film transistor produced at room temperature", *Adv. Mater.*, 17, 590, 2005
- [4] C. Y. Lee, M. Y. Lin, W. H. Wu, J. Y. Wang, Y. Chou, W. F. Su, Y. F. Chen, and C. F. Lin, "Flexible ZnO transparent thin-film transistors by a solution-based process at various solution concentrations", *Semicond. Sci. Technol.*, 25, 105008, 2010
- [5] K. Jang, H. Park, S. Jung, N. Van Duy, Y. Kim, J. Cho, H. Choi, T. Kwon, W. Lee, D. Gong, S. Park, J. Yi, D. Kim, and H. Kim, "Optical and electrical properties of 2 wt.% Al₂O₃-doped ZnO films and characteristics of Al-doped ZnO thin-film transistors with ultra-thin gate insulators", *Thin Solid Films*, 518, 2808, 2010
- [6] M. Ramzan, A.M. Rana, E. Ahmed, M.F. Wasiq, A.S. Bhatti, M. Hafeez, A. Ali, M.Y. Nadeem. "Optical characterization of hafnium oxide thin films for heat mirrors", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 32, 22, 2015