

## Hf의 도핑에 따른 Al-Zn-O 박막의 물성 분석

이상혁\*, 전현식\*, 박진석\*  
 한양대학교 전자시스템공학과\*

### Property analysis of Hafnium doped Aluminum-Zinc-Oxide films

Sang-Hyuk Lee\*, Hyun-Sik Jun\*, Jin-Seok Park\*

Department of Electronic Systems Engineering, Hanyang University\*

**Abstract** - In this study, hafnium was doped into aluminum zinc oxide (AZO) films were deposited on glass and Si substrates at room temperature via co-sputtering by varying the electric power applied to the Hf target. The properties of deposited Hf-doped AZO films, such as crystalline structure, optical transmittance, and band gap were analyzed using various methods such as X-ray diffraction (XRD) and UV/visible spectrophotometer. The experimental results confirmed that the abovementioned properties of Hf-AZO films strongly depended on the Hf sputtering power.

#### 1. 서 론

Zn 기반 산화물 반도체는 다양한 도핑을 통해서 전기적 특성을 조절할 수 있고, 우수한 광학적 특성을 지니고 있다. 이러한 특성들과 더불어 Zn 기반 산화물 물질들은 상온에서 공정이 가능하기 때문에 주로 차세대 디스플레이 분야에 활용되어 지고 있다[1-3].

하지만, ZnO는 다결정 격자 구조를 지니고 있고, 이는 결정 경계 (grain boundary)를 형성하여 특성 저하 문제를 일으키며, 도핑을 하지 않은 ZnO는 우수한 전기적 특성을 확보하기 힘들다. 이러한 문제 해결을 위해, ZnO 물질을 기반으로 하여 우수한 전기적 특성을 확보하기 위해 금속성 물질을 도핑하고 바이어스 및 온도와 같은 스트레스 조건에 강인하게 만들기 위해 안정제 (stabilizer) 물질을 도핑하여 박막 특성을 향상시키려는 연구를 진행하고 있다. 최근에는 인듐 도핑을 한 비정질 indium-hafnium-zinc-oxide (IHZO) 또는 비정질 indium-gallium-zinc oxide (IGZO) 같은 물질들이 주목을 받고 있다[4-5].

하지만 IHZO나 IGZO 박막을 구성하는데 가장 결정적인 역할을 하는 인듐 (indium, In) 은 세계적으로 매장량이 매우 적은 희토류 금속으로서, 상용화 하기엔 실용성이 많이 떨어진다. 따라서 In을 배제한 알루미늄 (Aluminum, Al), 실리콘 (Silicon, Si), 그리고 수소(hydrogen, H) 등의 도핑 (doping) 에 의해 적절한 전기적 특성을 확보하려는 연구가 진행되고 있다[6]. 또한 갈륨 (Gallium, Ga)과 산소 (Oxygen, O)의 약한 결합에 의해 발생하는 박막의 바이어스 불안정성 문제를 해결하기 위해서 갈륨보다 산소 친화도가 더 높은 하프늄 (Hafnium, Hf) 과 같은 안정제 역할을 하는 물질로 대체하려는 연구가 진행되고 있으나 주목할만한 단[7].

본 연구에서는 희토류 금속을 포함한 산화물 박막을 대체하고 바이어스나 온도와 같은 스트레스 요인으로부터 전기적 안정성을 확보하기 위해 다중 스퍼터링(co-sputtering) 방식으로 AZO 박막에 Hf를 도핑한 비정질 hafnium-aluminum-zinc oxide (Hf-AZO) 박막을 증착하였으며, Hf 타겟에 가해지는 스퍼터링 타겟 파워 변화에 따른 Hf 도핑 조절을 통하여 각기 다른 Hf 도핑이 이루어진 HAZO 박막들을 제작하였다. 또한, Hf 도핑에 따른 Hf-AZO 박막의 구조 및 광학적 특성 변화를 체계적으로 비교 분석하였다.

#### 2. 본 론

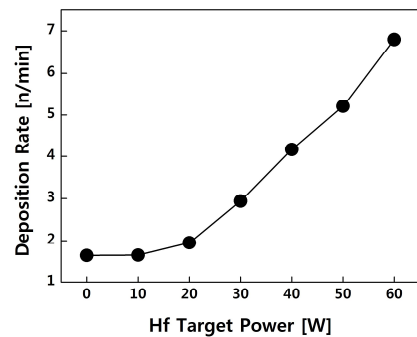
##### 2.1 실험 방법

Hf-AZO 박막은 4인치 AZO (99.99%) 및 Hf (99.999%) 두 개의 타겟이 장착된 다중 스퍼터링 시스템을 활용하여 RF (radio frequency) (13.56MHz, AZO 타겟 및 12.56MHz, Hf 타겟) 스퍼터링 방법에 의해 유리 기판 (corning 1737) 및 저저항 ( $2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ ) 실리콘 기판위에 증착하였다. 기판의 유기물 제거를 위해서 아세톤, 메탄올, 탈이온수 순으로 각각 5분씩 초음파 세척후 질소를 통한 건조 과정을 수행하였다.

Hf-AZO 박막 증착시 기판 온도는 상온, 아르곤 (Ar) 유량은 80 sccm, AZO 타겟에 가해진 파워는 100 W 등으로 고정하였다. 또한, Hf의 도핑에 따른 AZO 박막의 물성 변화를 분석하기 위하여, Hf 타겟에 가해진 파워는 0 - 60 W 범위에서 10 W 단위로 변화시키며 박막을 증착하였

다. 그리고, 증착 이전 스퍼터링 반응기(chamber) 내의 압력은 약  $10^{-4} \text{Pa}$ 로 유지하였고, 균일한 박막 증착을 위하여 증착시 4rpm의 속도로 기판을 회전시켰다. 또한, 다중 스퍼터링 과정 동안에 반응기 내에 Ar 가스를 주입하여 박막 증착시 평균 압력은 1.34 Pa가 되도록 조절하였으며 타겟 표면에 붙어있는 불순물을 제거하기 위해서 사전 스퍼터링 과정을 30분간 수행하였다. 모든 Hf-AZO 박막은 200nm가 되도록 증착하였다.

Hf-AZO 박막의 두께는 고성능 단차 측정 시스템 (SLOAN Technology, DEKTA3) 을 이용하여 측정후 증착변수에 따른 평균 증착률을 산출하였다. 엑스레이 회절법(X-ray diffraction, XRD, Rigaku D, MAX-2500) 을 통해서 Hf의 도핑에 따른 Hf-AZO 박막의 결정 구조를 분석하였으며, 약 250 - 1000 nm의 파장 범위에서 자외선/가시광선 투과율 측정기(UV/Visible Spectroscopy, Sinco, S-3100) 를 이용하여 박막의 광학적 투과율을 측정하였고, 이 결과로부터 광학적 밴드갭을 산출하였다.



<그림 1> Hf 타겟 파워에 따른 Hf-AZO 박막의 증착 속도

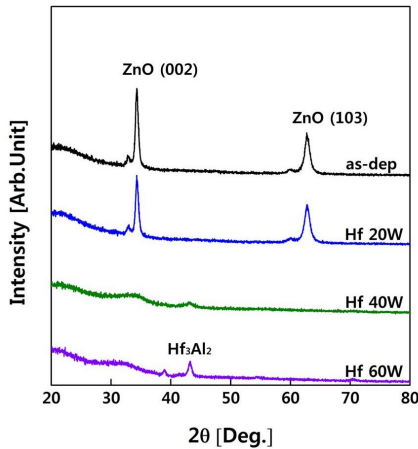
##### 2.2 결과 및 고찰

그림 1은 다중 스퍼터링 방법에 의한 Hf-AZO 박막 증착시 Hf 타겟에 인가한 RF 파워 변화에 따른 Hf-AZO 박막의 증착률 변화를 나타낸 것이다. RF 파워를 증가시키기에 따라 Hf-AZO 박막의 증착률이 단조적으로 증가하였음을 알 수 있다. 여기서, 20W 이하의 낮은 인가 전력에서는 증착률의 변화가 크지 않았고, 30W 이상 증가시킨 경우 증착률이 급격하게 증가한 것을 확인할 수 있다. 이는 Hf-AZO 박막의 증착에 참여하는 Hf 이온의 밀도는 Hf 타겟에 충돌하는 Ar 가스 입자의 가속력에 비례하기 때문에 RF 파워가 20W 이하인 경우 낮은 파워로 인하여 Hf 타겟에서 Hf 분자가 거의 나오지 않는 경로 판단되며, 적어도 RF 파워가 30W 이상이 되어야 박막 증착에 충분한 수준의 Hf가 공급되는 것으로 판단된다[8].

그림 2는 Hf 스퍼터링 파워에 따른 Hf-AZO 박막의 XRD 회절 패턴의 변화를 나타낸 것이다. Hf 타겟에 파워를 인가하지 않고 증착한 AZO 박막의 경우, 일반적으로 알려져 있는 바와 같이 약 34.3° 및 62.7°에서 각각 나타나는 ZnO의 (002) 및 (103) 격자 성장을 확인할 수 있는 바, AZO 박막이 다결정질 구조를 보이고 있음을 알 수 있다[9]. 또한, 10-20 W의 상대적으로 약한 Hf 스퍼터링 파워에서는 앞서 살펴본 바와 마찬가지로 Hf-AZO 박막 내의 Hf 함유량이 미미하여 AZO의 경우와 유사한 다결정질의 구조를 유지하였으며, XRD 회절의 변화도 관찰되지 않았다. 그러나, 30W에서는 기존의 ZnO 피크가 크게 줄어들면서 다결정 구조의 결정성이 와해되면서 미세 다결정질 혹은 비정질 구조에 가까워지는 특성을 보였다. 이는,  $\text{Zn}^{2+}$  이온의 크기 (직경, 약 0.074 nm) 에 비해 약 2배의 크기를 갖는  $\text{Hf}^{4+}$  이온 (직경 약 0.158 nm)[10, 11] 이 AZO 박막 내에 차지하는 비율이 커지게 되고 이는 다결정질 구조의

AZO 격자 내에서 스트레스를 발생시켜 결정성을 떨어뜨렸기 때문이다 [12, 13]. 또한, Hf 스퍼터링 파워가 40W 이상으로 증가시킨 경우에는 ZnO와 관련된 상의 2가지의 피크는 완전히 소멸되고 약 43°에서 새로운 피크가 나타난 것을 확인할 수 있으며, 이 피크는 Hf 타겟 스퍼터링 파워가 높아질수록 더 커진 것을 확인할 수 있다. 이는 Hf과 Al이 결합에 의한 피크로서 과도한 Hf 도핑으로 인하여 Hf 및 Al과 결합한 산소 이온이 부족해짐에 따라 새롭게 나타난 것으로 판단된다[14]. 이에 따라 산소와 결합하지 않은 메탈 성분 Hf 및 Al 성분이 증가하게 되어 박막의 저항 감소에 기여할 것으로 사료된다.

Hf 스퍼터링 파워에 따른 Hf-AZO 박막의 광학적 투과율 측정 결과와 더불어 Tauc plot[15]을 적용하여 산출한 광학적 밴드갭의 산출 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3 (a) 에서 Hf 타겟 파워 30W이하에서 증착된 Hf-AZO 박막들은 400-700nm 파장의 가시광선 영역에서 평균 투과율이 83.7% 이상을 나타내었다. 그러나, 40W 이상에서 증착된 Hf-AZO 박막의 경우에는 투과율이 급격하게 낮아지는 현상을 확인할 수 있는데, 이는 그림 2의 XRD 결과에서 보인 바와 같이, 박막 내에 메탈 성분 Hf 및 Al 성분이 증가하였기 때문이라 사료된다. 또한, 그림 3 (b) 의 광학적 밴드갭 측정 결과를 보면, 0-20W의 RF power에서 증착된 Hf-AZO 박막의 경우에는 밴드갭이 약 3.38eV로 거의 동일하였다. 그러나, 30W에서 증착된 경우에는 밴드갭이 3.5eV로 증가하였는데, 이는 Burstein-Moss 효과라 알려져 있는 blue-shift 현상이 나타난 것으로 판단된다[16]. 이에 따라 광학적 밴드갭이 넓어지면서 전기적 특성에 영향을 미칠 것으로 판단된다. Hf 타겟 파워가 40W이상에서는 투과율이 급격히 저하되어 광학적 밴드갭을 산출 할 수 없었다.



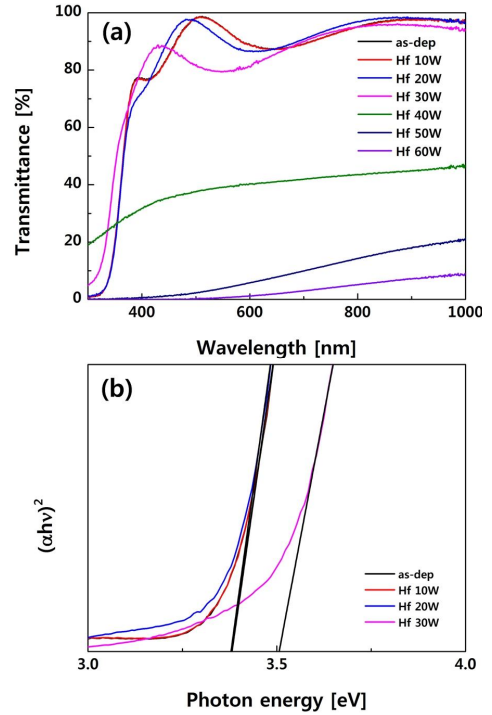
<그림 2> Hf 도핑에 따른 AZO 박막의 격자 구조 변화

### 3. 결 론

다중 스퍼터링 방식을 활용하여 Hf 스퍼터링 파워에 따른 Hf-AZO 박막의 증착속도, 구조적, 그리고 광학적 변화를 분석하였다. XRD 분석에서 관찰할 수 있듯이 Hf 스퍼터링 파워가 20W 이하일 경우 Hf의 도핑이 충분치 않음을 확인할 수 있었으며 결정 구조 역시 다결정 구조를 이루며 AZO와 차이가 없음을 확인하였다. 하지만, 30W 이후에는 충분한 Hf이 공급됨에 따라 Hf 도핑에 따른 결정 구조 변화를 명확히 확인할 수 있었으며 결정 구조가 다결정에서 비정질 구조로 변화하였다. 40W 이상에서는 기존 피크와는 다른 피크를 관찰할 수 있는데 이는 산소 결핍에 의하여 Hf-Al 결합에 따른 결정 구조 변화로 사료된다. 이는 투과율 그래프에서도 메탈 성분이 증가함에 따라서 투과율이 급격히 낮아지는 현상으로 확인할 수 있었으며, 광학적 밴드갭에서는 Hf 도핑이 증가할수록 밴드갭이 넓어지는 현상을 관찰하였다. HAZO 박막을 산화물 박막 트랜지스터의 활성층으로 활용하기 위해서는 HAZO 박막 특성의 최적화가 필요하며, 추후 관련 내용을 발표할 예정이다.

### [참 고 문 헌]

[1] Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, "A comprehensive review of ZnO materials and devices", *J. Appl. Phys.* 98, 041301, 2005.  
 [2] J.S. Park, H. Kim, I.D. Kim, "Overview of electroceramic materials for oxide semiconductor thin film transistors", *J. Electroceram.* 32, 117-140, 2014.  
 [3] E. Fortunato, P. Barquinha, R. Martins, "Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances", *Adv. Mater.* 24, 2945-2986, 2012.



<그림 3> Hf 도핑에 따른 AZO 박막의 (a)투과율 및 (b)광학적 밴드갭

[4] E. Chong, K.C. Jo, S.Y. Lee, "High stability of amorphous hafnium-indium-zinc-oxide thin film transistor", *Appl. Phys. Lett.* 96, 152102, 2010.  
 [5] H.S. Uhm, S.H. Lee, W. Kim, J.S. Park, "A Two-Mask Process for Fabrication of Bottom-Gate IGZO-Based TFTs", *IEEE Electron Device Lett.* 33, 543-545, 2012.  
 [6] T. MINAMI, H. NANTO, S. TAKATA, "Highly Conductive and Transparent Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.* 23, 280-282, 1984.  
 [7] C.J. Kim, S.W. Kim, J.H. Lee, J.S. Park, S.I. Kim, J.C. Park, E.H. Lee, J.C. Lee, Y.S. Park, J.H. Kim, S.T. Shin, U.I. Chung, "Amorphous hafnium-indium-zinc oxide semiconductor thin film transistors", *Appl. Phys. Lett.* 95, 202103, 2009.  
 [8] Y.Z. Fu, "Influence of sputtering parameters on microstructure and mechanical properties of GeSbTe films", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 18, 167-170, 2008.  
 [9] Z. B. Ayadi, H. Mahdhi, K. Djessas, J.L. Gauffier, L. ElMir, S. Alaya, "Sputtered Al-doped ZnO transparent conducting thin films suitable for silicon solar cells", *Thin Solid Films* 553, 123-126, 2014.  
 [10] W. Cai, C. Fu, J. Gao, Z. Lin, X. Deng, "Effect of hafnium on the microstructure, dielectric and ferroelectric properties of Ba[Zr0.2Ti0.8]O3 ceramics", *Ceram. Int.* 38, 3367-3375, 2012.  
 [11] S.H. Lee, W. Kim, J.S. Park, "Effects of co-sputtering powers on the properties of silicon-incorporated zinc oxide used as a channel layer of thin film transistors", *Thin Solid Films* 549, 46-49, 2013.  
 [12] F. Singh, P.K. Kulriya, J.C. Pivin, "Origin of swift heavy ion induced stress in textured ZnO thin films: An in situ X-ray diffraction study", *Solid State Commun.* 150, 1751-1754, 2010.  
 [13] S.H. Lee, J.H. Bang, W. Kim, H.S. Uhm, J.S. Park, "Effects of additive hydrogen gas on the instability due to air exposure in ZnO-based thin film transistors", *Thin Solid Films* 520, 1479-1483, 2011.  
 [14] X. Maeder, M. Döbeli, A. Dommann, A. Neels, H. Rudigier, B. Widrig, J. Ramm, "Phase formation in cathodic arc synthesized Al-Hf and Al-Hf-O coatings during high temperature annealing in ambient air", *Surf. Coat. Technol.* 260, 56-62, 2014.  
 [15] J.H. Bang, H.S. Uhm, W. Kim, J.S. Park, "Effects of additive gases and plasma post-treatment on electrical properties and optical transmittance of ZnO thin films", *Thin Solid Films* 519, 1568-1572, 2010.  
 [16] A. AbdolhazadehZiabari, S.M. Rozati, "Carrier transport and bandgap shift in n-type degenerate ZnO thin films: The effect of band edge nonparabolicity", *Physica B* 407, 4512-4517, 2012.