

이종 물질의 접합계면에 의한 반도체 물질의 광학적 특성

오데레사^{1,a}, 노종구²

¹ 청주대학교 반도체공학과

² 그린광학

Optical Properties of Semiconductors Depending on the Contact Characteristic Between Different Groups

Teresa Oh^{1,a} and Jong Ku Nho²

¹ Department of Semiconductor Engineering, Cheongju University, Cheongju 360-764, Korea

² Green Optics, Cheongwon 363-885, Korea

(Received December 9, 2013; Revised December 26, 2013; Accepted December 31, 2013)

Abstract: To observe the optical characteristic of oxide semiconductor depending on the degree of bonding structures, SiOC, ZnO and IGZO were prepared by the RF magnetron sputter system and chemical vapor deposition. Generally, crystal ZnO, amorphous SiOC and IGZO changed the optical characteristics in according to the electro-chemical behavior due to the oxygen vacancy at an interface between different groups. Transmittance of SiOC and IGZO with amorphous structures was higher than that of ZnO with crystal structure, because of lowering the carrier concentration due to the recombination of electron and holes carriers as oxygen vacancies. Besides, the energy gap of amorphous SiOC and IGZO was higher than the energy gap of crystal ZnO. The diffusion mobility of holes is higher than the drift mobility of electrons.

Keywords: ZnO, IGZO, SiOC, Amorphous, PL, Transmittance

1. 서 론

투명하고 유연성 있는 박막형 디스플레이를 구현하기 위해서는 투명전극이 필요하다. 투명전극은 고효율 LED 혹은 태양전지에서도 효율을 높여줄 수 있고 다양한 응용소자에 적용될 수 있는 가능성이 많은 물질로 많이 연구되고 있다 [1-4]. 투명전극은 정보를

표시하기 위해 빛을 외부로 방출시키거나 태양광 등을 소자 내부로 입사시켜야 하고, 또한 전극으로서의 박막은 높은 광투과율과 $\sim 10^{-4}$ Ωcm 정도의 낮은 전기 비저항을 가져야 한다. 가장 널리 사용되는 투명전극으로 ITO (indium tin oxide)는 인듐의 독성, 저온증착의 어려움, 스퍼터링 시 음이온 충격에 의한 막 손상으로 저항의 증가로 인한 광학적 특성 변화가 문제가 있다. ITO를 대신할 수 있는 ZnO 산화물 반도체가 있는데 내습성 향상과 전도성 향상을 위해서 3족 원소인 B, In, Al, Ga 등을 도핑한 ZnO 투명전도막의 연구가 진행되고 있다 [5-8]. 투명전도성 박막은 기판 물질의 특성에 따라서 결정성이 달라지며,

a. Corresponding author; teresa@cju.ac.kr

Copyright ©2014 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

고이동도를 위해서는 계면에서의 결정성의 불일치를 최소화해야 한다. 이러한 계면 불일치로 인한 단점을 보완할 수 있는 물질로서 비정질 IGZO 물질이 있는데, 비정질이면서도 이동도가 상당히 높아 차세대 투명전도성 박막으로 주목받고 있다. ZnO 기반의 산화물 반도체는 일반적으로 격자틈새 Zn 이온(Zn_i^{2+})이나 산소 빈자리이온 (Vo^{2+}) 등과 같은 자연적인 도너 이온이 존재하여 n-형 전도 특성을 나타낸다 [9-11]. 또한 억셉터 이온의 낮은 도핑 용해도, 결정 내의 결함과 도핑된 억셉터의 복합체 형성, 그리고 도핑된 도펀트가 격자 틈새 자리에 위치함으로써 발생하는 전기적인 비활성화 때문에 p-형 전도 특성을 갖는 ZnO 박막의 형성은 어려움이 있는 것으로 알려져 있다. 또한 산소 빈자리 이온에 의한 광학적 특성의 변화가 계면에 미치는 영향에 대한 연구는 많이 이루어지지 않았다 [12-15].

본 연구에서 최근 반도체 소자에 많이 사용되는 산화물 반도체물질들의 계면에서 발생하는 산소공공에 의한 에너지 갭의 차이에 따른 특성을 알아보기 위해서 실리콘 기판 혹은 유리기판 위에 SiOC, ZnO 혹은 IGZO 등을 증착하여 광학적인 특성을 분석하고 비교하여, 비정질 박막과 결정질 박막의 차이점을 조사하였다.

2. 실험 방법

SiOC박막은 p-type(100)Si 기판 위에 플라즈마를 이용한 화학적 기상증착 방법 (chemic vapor deposition)에 의해서 증착되었다. 증착 시 RF파워는 13.56 Mhz에서 450 W이고, bistrimethylsilymethane (BTMSM)과 산소의 혼합 개스에 의한 플라즈마를 유도하고 이온화된 원자들의 재결합이 이루어지면서 박막을 증착하였다. BTMSM은 Ar 개스를 버블링을 통하여 챔버 안으로 주입하였으며, 산소와 반응을 하도록 하였다. 주입되는 개스의 응축을 방지하기 위해서 개스 라인에는 증착이 이루어지는 동안 35°C를 유지하면서 10초 동안 증착 후 500°C의 온도에서 30분간 열처리를 실시하였다. BTMSM 전구체는 어플라이 머티리얼사의 상용화된 전구체를 사용하였다. ZnO 박막과 IGZO 박막은 rf 마크네트론 스퍼터 방법으로 증착하였다. 실험 초기에 1.0×10^{-5} Torr 저진공을 뽑고, 공정압력은 1.2×10^{-2} Torr를 유지하였다. 증착 시 RF파워는 13.56 Mhz에서 50

~100 W를 사용하였으며, 박막의 균일도를 높이기 위해 기판은 회전하면서 균일하게 증착되도록 하였다. PL 시스템과 UV visible spectrometer를 이용하여 투과도를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 p형의 실리콘 기판과 그 위에 SiOC 박막을 증착한 후 PL 측정을 한 결과를 나타내고 있다. 일반적으로 알려져 있는 Si의 에너지 갭이 1.1 eV 수준으로 알려져 있는 것에 비하여 1.9 eV의 높은 밴드갭을 갖는 것으로 나타난다. 이것은 반도체 소자의

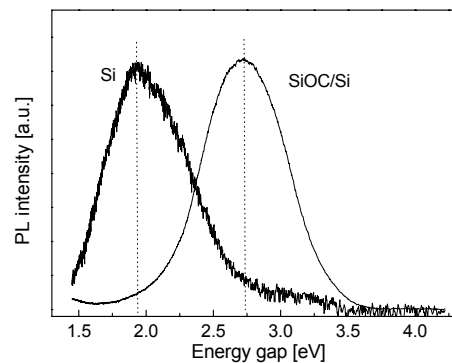


Fig. 1. PL spectra of Si and SiOC/Si.

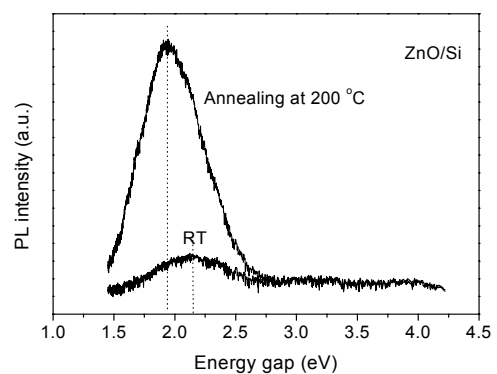


Fig. 2. PL spectra of ZnO/Si and after annealing at 200°C.

특성상 진성 Si 기판은 소자로 쓰기에 부적합하고 n형 혹은 p형으로 가볍게 도핑된 Si 기판을 사용하기 때문이며 도핑된 입자들은 산화물 반도체의 구성 물질들 중

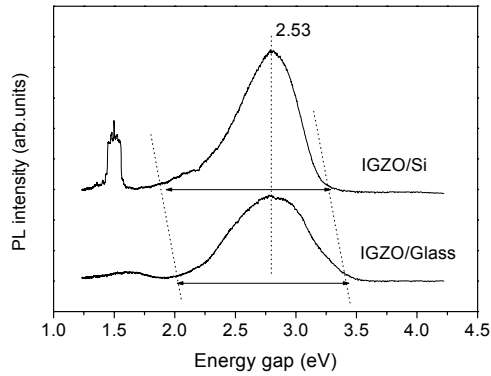


Fig. 3. PL spectra of IGZO/Si and IGZO/glass.

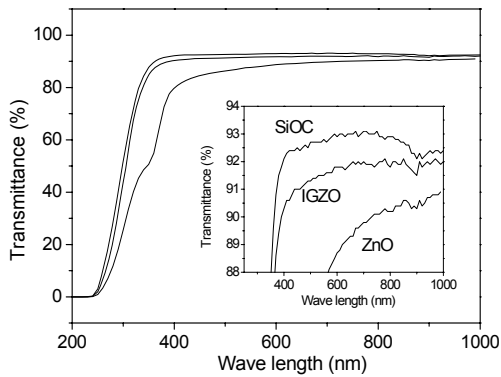


Fig. 4. Transmittance of SiOC, IGZO and ZnO.

결함 (defect)으로 작용하여 전도에 기여하게 된다. 따라서 p-형 Si 기판의 경우 진성 Si과 비교하면 에너지 갭이 높게 나타나게 된다. SiOC/Si 박막의 경우 에너지 갭은 더욱 높게 나타나는데 SiOC와 Si 기판의 계면에서 서로 다른 물질이 만나는 접합현상에 의한 전자와 홀의 재결합을 통하여 국부적으로 이온화된 상태의 전자들로 인한 결함들이 더 많이 생성되었다고 볼 수 있으며, 이러한 국부화된 전자들에 의한 결함 (DL, deep level defect)도 NBE (near band edge emission) 방사에 기여하게 되며, 에너지 갭을 높이는 효과를 가져오게 된다 [14,15].

그림 2는 ZnO/Si 박막의 증착할 경우와 200°C 열처리 한 샘플에 대한 PL 데이터이다. 일반적으로 알려져 있는 ZnO 산화물반도체의 에너지 갭이 3.4 eV 인 것을 감안하면, ZnO/Si 박막의 에너지 갭은 상당히

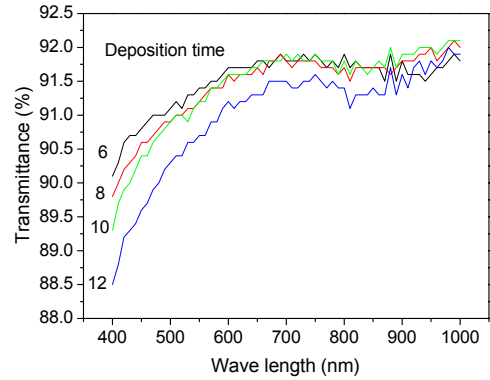


Fig. 5(a). Transmittance of as IGZO with various deposition time.

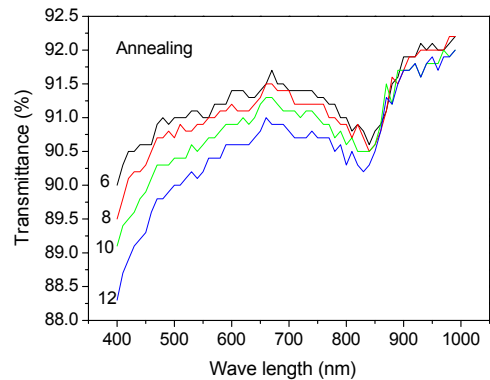


Fig. 5(b). Transmittance of as IGZO after annealing T 500°C for 10 min.

낮은 것을 알 수 있다. 이것은 ZnO/Si 박막 계면에서 발생하는 결함들이 ZnO의 전도성에 방해가 되고 있으며, 따라서 방사율에도 영향을 준다는 의미이다. 일반적으로 알려진 ZnO 박막은 n형의 반도체 물질로 전도성이 높아서 트랜지스터의 채널물질로 주로 사용된다. 증착된 ZnO 박막의 에너지 갭이 2.3 eV에서 열처리를 하게 되면 1.95 eV 정도로 낮아지는데 이는 ZnO 박막이 열처리 과정을 통하여 결정화가 더욱 진행된 경우, 에너지 갭은 더욱 낮아지고 있다는 것을 의미한다. 결함들의 생성이 채널물질의 전도성에 나쁜 영향을 줄 수 있으며, 따라서 electron emission과 에너지 갭이 낮아지는 원인이 된다는 것을 보여준다.

그림 3은 서로 다른 반도체 물질의 계면 특성을 살펴보기 위해서 IGZO 박막을 p형 Si기판과 유리 위에

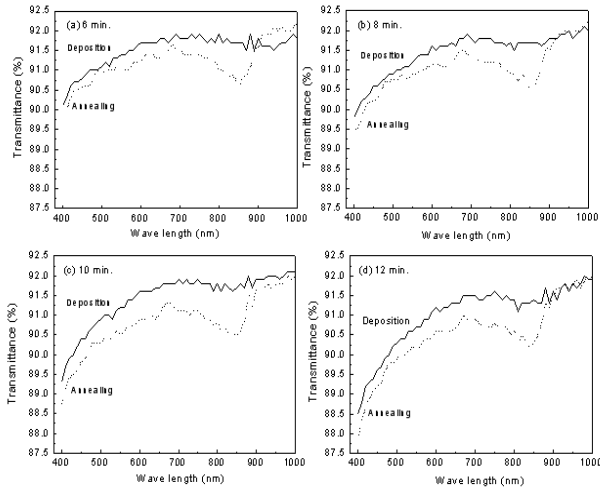


Fig. 6. Transmittance of as IGZO deposited and annealed films with various deposition time and annealing, (a) 6 min, (b) 8 min, (c) 10 min, and (d) 12 min.

증착하여 PL 특성을 살펴보았다. IGZO 물질은 비정질 특성의 산화물 반도체 물질이며, 같은 비정질 물질인 유리 기판 위에 증착한 경우 에너지 갭의 폭이 조금 높아지는 것을 알 수 있다. 상대적으로 결정성을 갖는 Si웨이퍼 위에서 증착한 경우 IGZO와 Si 웨이퍼 사이의 계면에서 발생하는 결함 (defect) 효과에 의해서 에너지 갭이 조금 낮아졌다.

그림 4는 유리 위에 증착한 SiOC, ZnO와 IGZO에 대한 투과도를 나타낸다. PL 측정에서 구한 에너지 갭에 비례하는 투과도 특성을 보여준다. SiOC와 IGZO 박막의 공통점은 비정질 구조이며, 비정질성이 우수한 박막에서 투과도가 높게 나타나는 것을 알 수 있다. SiOC박막이 IGZO에 비하여 투과도가 높은 것을 알 수 있다.

그림 5(a)는 IGZO의 증착시간이 6분~12분에 따른 투과도와 열처리 한 다음 IGZO 박막의 투과도를 비교하였다. 그림 5(b)와 같이 열처리를 하게 되면 투과도는 감소하였으며, 증착시간이 길수록 단파장 쪽에서 투과도는 떨어지고 있다. 850 nm 장파장 근처에서도 투과도가 떨어지는 것을 알 수 있다.

그림 6은 IGZO 증착 시간에 따른 박막을 열처리한 후에 투과도를 비교하였다. 열처리 후 투과도는 일반적으로 낮아지고 있다. 850 nm 근처에서도 투과도가 낮아지는 원인은 전도성 물질이 유전상수가 낮은 유

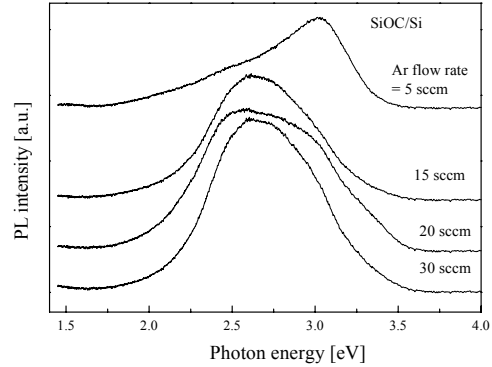


Fig. 7. PL spectra of SiOC/Si with various Ar gas flow rate for the reaction with oxygen.

전체 물질과 접해있을 경우 발생하는 표면 플라시몬 효과에 의해서 작은 전기 간섭현상을 만들어내면서 장파장의 빛을 투과시키지 못하는 특성 때문에 나타나며, 박막형 태양전지 구조에서 가시광선 영역에서 최대한 많은 태양빛을 흡수하여 효율을 높이려는 기술에 유용하게 이용될 수 있다. 현재의 태양전지는, 빛의 일부가 공기로 빠져나가기 때문에 들어오는 모든 빛을 유용한 에너지로 전환시키지는 못한다. 게다가 햇빛은 다양한 색상을 가지고 있으며, 청색계열의 빛은 효율적으로 전환시키지만 적색계열의 빛을 전환시키는 능력은 떨어지는데 이러한 효과를 플라시몬 효과라고 부른다. 이런 문제의 해결책으로 제시된 것이 나노 입자인데, 표면 플라즈몬 (surface plasmon) 이라고 불리는 작은 전기 간섭현상을 만들어 내는 것이다. 빛이 금속에 도달할 때 금속 표면에 파동을 만드는데, 이런 전자파는 호수 표면의 잔물결과 같은 형태로 움직이게 된다. 만약 금속이 작은 입자 형태라면, 들어오는 빛은 입자를 진동시킴으로써 효과적으로 빛을 산란시키고, 또한 만약 빛이 특정한 공명 색상을 갖고 있다면 산란 과정은 더욱 강해진다. 따라서 그림 5와 그림 6에서 850 nm 근처의 장파장 공명 특성은 특정 파장대를 선택적으로 이용하려는 고효율 태양전지 혹은 스마트 윈도우를 만드는데 활용될 수 있다.

그림 7은 p-Si 기판 위에 유기물질 증착을 위하여 사용되는 아르곤가스의 유량비를 다르게 변화하면서 증착한 SiOC 박막의 PL 시스템 측정 데이터이다. 아르곤의 유량이 작고 상대적으로 산소의 유량이 많은

SiOC 증착 박막에서 에너지 갭이 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 산소의 유량이 많을수록 SiOC 박막의 비정질도가 높아졌기 때문이며, SiOC 박막과 Si 기판 사이의 계면에서 결함 (defect)의 생성이 상대적으로 적다는 의미와 같다. 이때 에너지 갭은 3.2 eV 정도이며, 비정질 구조이면서도 다른 박막에 비하여 매우 높은 에너지 갭을 갖는 것을 확인할 수 있다.

4. 결론

비정질 산화물반도체와 결정질 산화물반도체의 계면 특성을 연구하기 위해서 SiOC, ZnO, IGZO 박막을 증착하고 PL, 투과도와 에너지 갭을 조사하였다. 산소 빈자리 이온은 산화물반도체와 기판과의 계면에서 전자-홀쌍의 재결합에 의해서 결정 부정합의 문제를 해결하고 있으며, 비정질의 SiOC와 IGZO 박막의 경우 비정질 특성을 더욱 우수하게 만들어 결과적으로 결정질의 ZnO 박막보다 투과도도 우수하고 에너지 갭도 큰 우수한 광학적 특성을 갖는 박막을 만드는 촉매역할을 한다는 것을 알 수 있다. 비정질 특성의 SiOC와 IGZO 박막을 비교하면 비정질도가 더 높은 SiOC 박막에서 투과도도 높고, 에너지 갭이 더 높게 나타났다.

감사의 글

이 논문은 산업통상자원부의 2013년 지역특화산업 육성사업 기술개발 (R&D) 프로그램 (R0002331)의 지원에 의해 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] J. C. K. Lam, M. Y. M. Huang, T. H. Ng, M.K.B. Dawood, F. Zhang, A. Du, H. Sun, Z. Shen, and Z. Mai, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 022908 (2013).
- [2] S. Akasaka, K. Tamura, K. Nakahara, T. Tanabe, A. Kamisawa, and M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 123309 (2008).
- [3] H. Hosono, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **35**, 2851 (2006).
- [4] S. W. Tsao, T. C. Chang, S. Y. Huang, M. C. Chen, S. C. Chen, C. T. Tsai, Y. J. Kuo, Y. C. Chen, and W. C. Wub, *Solid-State Electronics* **54**, 1497 (2010).
- [5] K. Nomura, T. Kamiya, H. Ohta, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 192107 (2008).
- [6] D. Kot, T. Mchedlidze, G. Kissinger, and W. Von Ammonc, *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, **2**, P9 (2013)
- [7] J. S. Park, W. J. Maeng, H. S. Kim, and J. S. Park, *Thin Solid Films*, **520**, 1679 (2012).
- [8] W. T. Chen, S. Y. Lo, S. C. Kao, H. W. Zan, C. C. Tsai, J. H. Lin, C. H. Fang, and C. C. Lee, *IEEE Electron. Dev. Lett.*, **32**, 1552 (2011).
- [9] C. C. Lo and T. E. Hsieh, *Ceramics International*, **38**, 3977 (2012).
- [10] M. E. Lopes, H. L. Gomes, M. C. R. Medeiros, P. Barquinha, L. Pereira, E. Fortunato, R. Martins, and I. Ferreira, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 063502 (2009).
- [11] J. Maserjian and N. Zamani, *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 559 (1982).
- [12] J. G. Simmons, *Phys. Rev.*, **155**, 657 (1967).
- [13] O. Mitrofanov and M. Mantra, *J. Appl. Phys.*, **95**, 6414 (2004).
- [14] T. Oh, *IEEE Trans. Nanotechnology*, **5**, 23 (2006)
- [15] T. Oh and C. K. Choi, *J. Korean Phys. Soc.*, **56**, 1150 (2010)