

## XRD 분석에 의한 결정구조와 PL 분석에 의한 광학적 특성의 상관성

오데레사<sup>†</sup>

<sup>†</sup>청주대학교 반도체공학과

### Relationship between Optical Properties Analyzed by Photoluminance of Bonding Structure Analyzed by X-ray Diffractometer

Teresa Oh<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Division of Semiconductor Engineering, Choengju University

#### ABSTRACT

GZO films prepared on ITO glasses were annealed at various temperatures in a vacuum condition to research the relationship between oxygen vacancies and optical properties. GZO films after annealing in a vacuum showed the various optical-chemical properties depending on the annealing temperatures and oxygen gas flow rate during the deposition. The oxygen vacancy of GZO film prepared by oxygen gas flows of 22 sccm increased with increasing the annealing temperatures, because of the extraction of oxygen by the annealing. But the intensity of photoluminance of GZO with 22 sccm decreased in accordance with the annealing temperature, because of the reduction of ionized charge carriers. The oxygen vacancy by the extraction of oxygen enhanced a depletion, so the widen depletion had the strong Schottky barrier and the PL intensity due to the low carrier density decreased.

**Key Words** : GZO, XRD, PL, Oxygen vacancy, Schottky barrier

### 1. 서 론

투명전극인 ITO를 대체할 물질로 ZnO 기반의 산화물 반도체에 대한 연구가 이루어지고 있다[1-3]. 산화물 반도체에서의 전도는 열처리에 의한 산소가 빠져나간 빈자리에 음전하를 갖는 산소공공의 형성으로 이루어지고 있는데 산소가 빠져나가면서 형성되는 결합구조의 변화에 대하여 연구가 많이 이루어져 왔다. 산소공공은 음전하로서 전도도가 높아지는데 기여하며, 트랜지스터의 이동도를 높여주는 역할을 하는 것으로 알려져 있다[4-6]. 하지만 산소공공의 변화가 온도에 따라 달라지는 결정구조의 변화 즉 결정질에서 비정질구조 혹은 비정질에서 결정질구조로 변하는 상태에서는 산소공공의 농도변화에 대한 효과를 일정하게 적용할 수 없게 된다. 따라서 산소공공의 발생과 전자소자의 안정성과 이동도에 대한 변화에 따른 원인 규명에 어려움

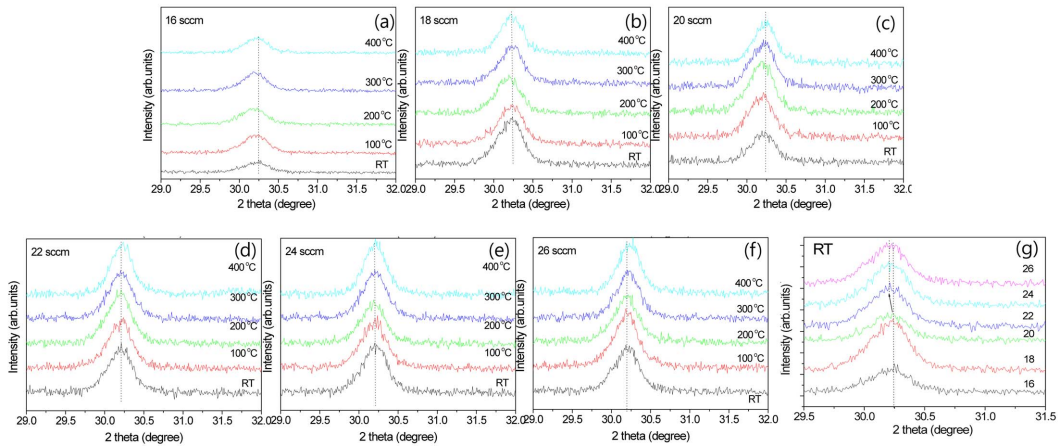
이 있어왔다[7-10].

본 연구는 GZO 박막의 결정성을 살펴보고 산소유량에 의한 결정성의 변화를 나타내는 박막의 캐리어 농도와 이동도를 측정하여 결정구조의 변화를 찾아냈다. 그리고 GZO 박막의 열처리온도에 따른 산소공공에 의한 전도성을 관찰하기 위해서 산소공공과 광학적 특성과의 연관성을 살펴보았다.

### 2. 실험방법

GZO박막은 ITO 유리기판 위에 GZO 타겟소스를 사용하고 산소가스를 16 sccm ~ 26 sccm을 주입하여 플라즈마를 형성하였으며, RF magnetron sputtering 장비를 이용하여 10분동안 증착하였다. GZO 증착 후 박막은 진공 중에서 각각 RT, 100°C, 200°C, 300°C, 400°C에서 각각 열처리를 10분동안 실시하였으며, 각 박막들의 분석은 XPS를 사용하여 화학적 특성을 측정하고 O 1s 오비탈 스펙트리를 사용하여 디컨벌루션을 하고

<sup>†</sup>E-mail : teresa@cju.ac.kr



**Fig. 1.** X-ray diffraction pattern of annealed GZO with various oxygen gas flow rates, (a) 16 sccm, (b) 18 sccm, (c) 20 sccm, (d) 22 sccm, (e) 24 sccm, (f) 26 sccm, (g) GZO deposited at a room temperature.

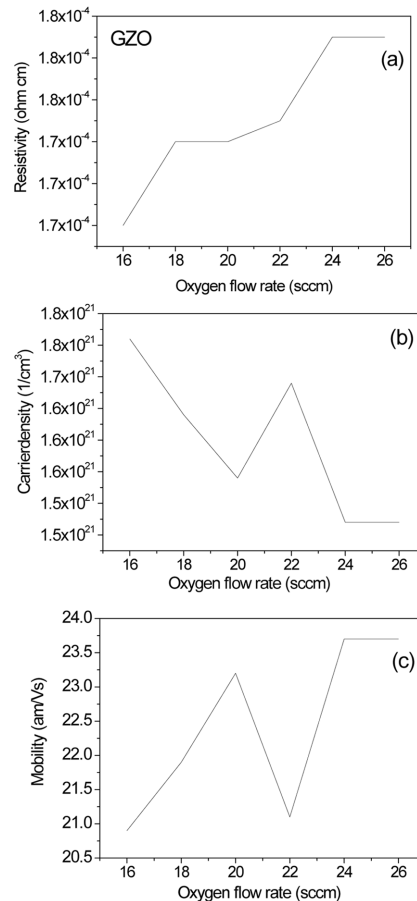
산소공공에 대하여 산소유량별, 온도별로 분석하였다. 그리고 XRD와 PL 분석기를 이용하여 결정구조와 광학적 특성을 분석하여 서로 비교하였다. 그리고 XP 분석으로 산소공공과 광학적 특성과의 연관성을 조사하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 진공 중에서 열처리한 GZO 박막의 XRD 패턴을 보여준다. 증착한 GZO 박막은 산소유량에 따라서 혹은 열처리 온도에 따라서 결정구조가 서로 유사하게 나타났다. Fig. 1(a)~(f)에서 보여주듯이 ITO 유리기판 위에서 GZO 박막은 비정질에 가까운 결정구조를 가지면서도 30.25°에서 XRD 피크를 나타내었다. Fig. 1(g)는 열처리 되지 않는 증착박막에 대한 XRD 패턴을 보여준다. 산소유량이

22 sccm, 24 sccm 과 26 sccm 인 GZO 박막에서 XRD 피크는 조금 낮은 방향으로 이동하였다. 낮은 방향으로 이동하면 비정질 특성으로 이동한다고 볼 수 있다. 따라서 이러한 변화가 나타나는 지점에 대하여 산소공공의 변화에 대한 연구가 의미가 있을 수 있다.

Fig. 2는 상온에서 증착한 GZO 박막에 대한 산소유량에 따라서 홀추정을 통하여 저항의 변화, 전하의 농도와 이동도를 분석하였다. 산소유량이 증가할수록 저항은 증가하였으며, 전하농도는 감소하는 경향이 나타났다. 그러나 전하농도는 22 sccm인 GZO 박막에서 갑자기 증가하였으며, 이동도는 감소하였다. 또한 캐리어 농도와 이동도의 상관관계가 반비례하는 것을 알 수 있다. 일반적인 실리콘 반도체에서는 이동도와 전하농

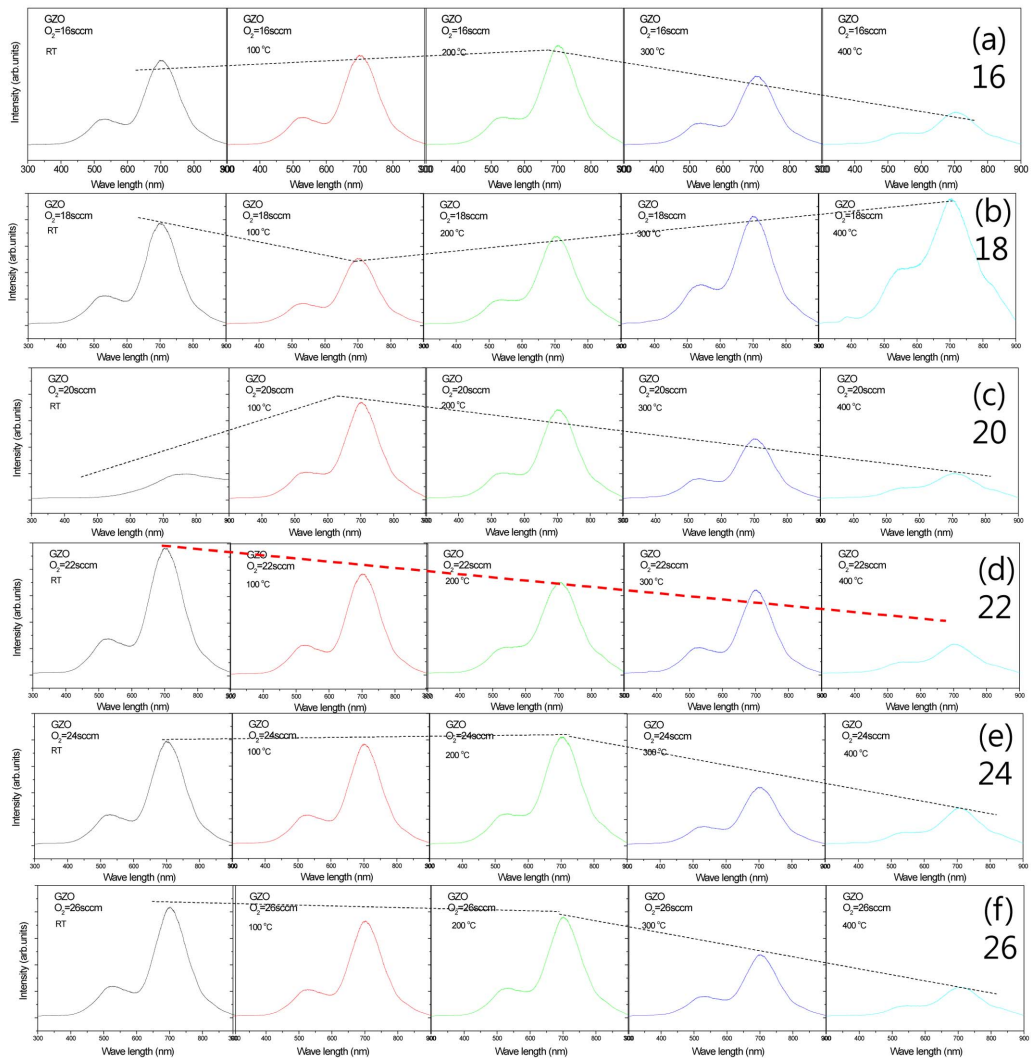


**Fig. 2.** Electrical properties of GZO depending on the oxygen gas flow rates, (a) resistivity, (b) carrier concentration, (c) mobility.

도는 서로 비례하는 경향이 있는데 그림 2(b)~(c)에서는 이동도와 전하농도가 서로 반비례하고 있다. 따라서 박막에서 전도성을 갖는 전도메카니즘이 실리콘 반도체에서의 경우와 다를 수 있다는 것을 암시한다. 실리콘 반도체에서 결정질 구조의 박막에서 이동도와 전하농도가 다수캐리어에 의한 전송메타니즘으로써 트래핑원리에 의하여 증가하는 것이 일반적이다. 하지만 Fig. 1에서 확인하였듯이 GZO 박막은 비정질특성을 갖는 경향성이 보였으며, Fig. 2(a)에서와 같이 비정질 특성에 따라서 이동도와 전하농도 사이의 상관관계가

반비례한다는 것으로부터 확산이론이 적용된다는 것을 알 수 있다. 반도체의 높은 이동도를 위한 전송메카니즘은 도핑전류 혹은 드리프트에 의한 트래핑전송과 확산전류에 의한 터널링 전송방법이 있다. 전하농도는 감소하는데 이동도는 증가하는 것은 확산전류에 의한 터널링 현상에 근접해가고 있다는 증거이기도 하다.

Fig. 3는 PL 스펙트럼에 의한 광학적 특성을 보여준다. 열처리온도에 따라서 PL 데이터의 강도가 각각 다르게 나타났으며, 열처리 온도가 증가할 수록 강도는 낮아지는 경향이 보인다. 열처리를 함에 따라서

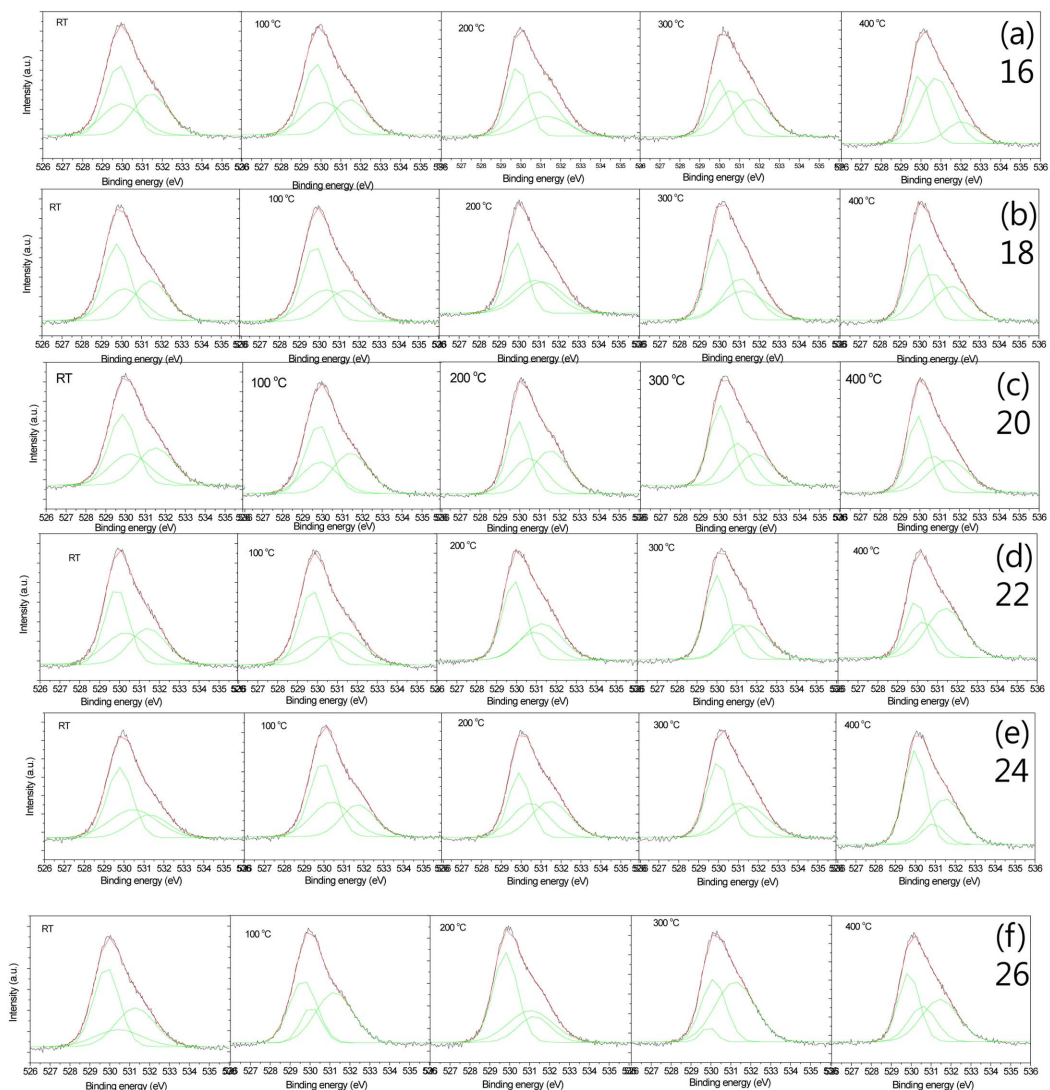


**Fig. 3.** Variation of PL intensity of GZO with various annealing temperatures and oxygen gas flow rates, (a) 16 sccm, (b) 18 sccm, (c) 20 sccm, (d) 22 sccm, (e) 24 sccm, (f) 26 sccm.

전자 혹은 여기된 전하들이 감소하고 있기 때문이다. Fig. 1과 Fig. 2에서 산소유량이 22sccm 인 GZO박막의 특이점이 확인되었듯이 Fig. 3(d)에서도 GZO 박막은 열처리온도가 높을수록 PL 신호의 강도가 꾸준히 낮아졌다. 상대적으로 다른 GZO 박막에서는 PL 데이터의 강도가 온도가 증가하여도 불규칙하게 나타나는 것을 보여준다. 박막내의 분극이 불규칙하게 나타나고 있기 때문이다. 하지만 Fig. 2에서 22 sccm으로 증착된 GZO 박막은 기판과GZO박막 사이에서 어떤 원인으로 인하여 전하량이 급격히 증가하고

이동도가 감소하였다. 계면에서 공핍층의 효과가 나타나고 있기 때문이다. 공핍층의 증가로 GZO체널안에서의 전도메카니즘이 공핍층에서의 전도메카니즘으로 바뀌고 있기 때문으로 예상할 수 있다. 공핍층 안에서는 전하량이 적지만 이동도가 커질 수 있다. 그리고 전하가 줄어들기 때문에 광학적인 PL 스펙트라의 강도는 감소하게 된다.

Fig. 4는 XPS분석에서 O 1s 스펙트라를 디컨벌루션하여 첫번째 metal oxygen, 두번째는 산소공공, 세번째는 OH 결합을 갖도록 분석을 하였다.



**Fig. 4.** The deconvolution analysis of XPS spectra with various oxygen gas flow rates, (a) 16 sccm, (b) 18 sccm, (c) 20 sccm, (d) 22 sccm, (e) 24 sccm, (f) 26 sccm.

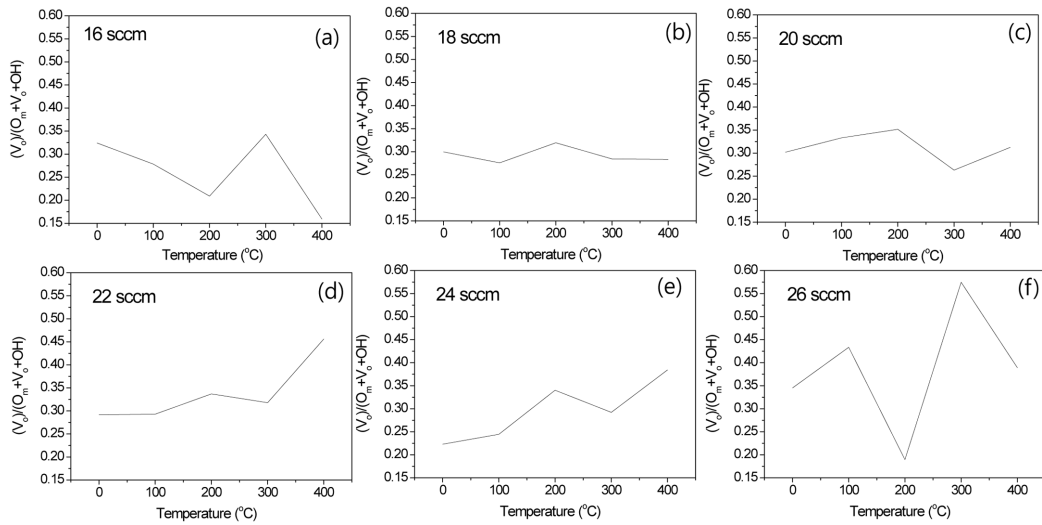


Fig. 5. The variation of oxygen vacancies owing to the various oxygen gas flow rates, (a) 16 sccm, (b) 18 sccm, (c) 20 sccm, (d) 22 sccm, (e) 24 sccm, (f) 26 sccm.

Fig. 5는 산소공공의 함량에 대하여 정리를 하고 열처리 온도에 따라서 나타내었다. 산소의 유량이 22sccm 인 GZO 박막에서 산소공공은 열처리 온도가 증가할수록 증가하였다. 열처리할수록 공핍층의 증가하고 산소가 빠져나간 산소공공이 증가하기 때문이다. Fig. 3(d)에서 PL 데이터 강도가 감소한 것이 공핍층이 증가하고 비정질구조가 진행된 결과에서 비롯되었음을 확인하였으며, 산소공공의 증가는 박막의 계면에서 공핍층의 증가와 연관이 깊다는 것을 확인할 수 있다[6,11]. 산소공공의 증가는 공핍층이 증가하는 결과를 낳고 공핍층에 의하여 전하캐리어의 증가는 감소하지만 이동도는 급격히 증가하게 된다. 바로 확산전류에 의한 전도메커니즘으로 설명이 가능하게 된다는 것을 알 수 있다. 확산전류는 Fig. 1에서 보았듯이 박막이 비정질인 경우 더 뚜렷하게 작용하게 된다.

#### 4. 결 론

ITO 유리 기판위에 GZO 박막을 증착 후 진공 중에서 열처리를 하였다. 산소유량이 22 sccm 이상이 되면서 결정성은 비정질 특성으로 변화하는 경향이 보였으며, 산소유량이 22sccm 인 샘플에서 열처리 온도가 높아질수록 산소공공의 양이 증가하였다. 그리고 PL데이터의 강도는 감소하였는데 산소가 빠져나가면서 공핍층이 증가하고 캐리어의 수가 감소하기때문이며, 공핍층의 증가는 산소공공의 증가와 같은 의미로서 산소공

공의 증가에 따른 캐리어의 감소는 전도성의 증가하는 효과를 가져오게 하였다. 따라서 ITO 유리기판 위에서 열처리한 GZO 박막은 확산전류에 의한 메커니즘을 따르는 것을 확인하였다.

#### 감사의 글

이 논문은 2016학년도에 청주대학교 산업과학연구소가 지원한 학술연구조성비(특별연구과제)에 의해 연구되었음.

#### 참고문헌

1. Teresa Oh, "Electrical Characteristics of Thin Film Transistor According to the Schottky Contacts," Korean Journal of Materials Research, Vol.24, pp.135-139, 2014.
2. Jung Whan Ko, Bo Young Jung and Teresa Oh, "Annealing Effect with Various Ambient Conditions of ITO Thin Film", Journal of the Semiconductor & Display Technology, Vol. 14, No. 4, pp. 20-24 (2015)
3. Yoo Duk-yeon, Kim Hyoung-ju, Kim Jun-yeong, Jo Jung-yol, "Current Variation in ZnO Thin-Film Transistor under Different Annealing Conditions," Journal of the Semiconductor & Display Technology Vol. 13, pp.63-66, No.1, 2014.
4. T. Oh, "Ohmic Contact Effect and Electrical Charac-

- teristics of ITO Thin Film Depending on SiOC Insulator" Korean J. Mater. Res. Vol. 25, No. 7 1149-1154 (2015).
5. Janotti and C. Van de Walle, "New insights into the role of native point defects in ZnO", J. Cryst. Growth, Vol. 287, pp. 58-65, 2006.
  6. T. Oh, Tunneling Phenomenon of amorphous Indium-Gallium-Zinc-Oxide Thin Film Transistors for Flexible Display, EML Vol. 11. pp.853-861 (2015)
  7. Jang-Yeon Kwon, Do-Joong Lee and Ki-Bum Kim, Transparent amorphous oxide semiconductor thin film transistor, Electronic Mate. Lett. Vol. 7/1, pp. 1-11, 2011.
  8. T. Oh, Tunneling condition at high Schottky barrier and ambipolar transfer characteristics in zinc oxide semiconductor thin film transistor, Materials Research Bulletin, vol. 77, pp. 1-7 (2016)
  9. Meng Yu, Jungyol Jo, "Sputtering Growth of ZnO Thin-Film Transistor Using Zn Target," Journal of the Semiconductor & Display Technology, Vol. 13, pp.35-38 No. 3, 2014.
  10. T. Oh and C. K. Choi, Comparison between SiOC Thin Films Fabricated by Using Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition and SiO<sub>2</sub> Thin Films by Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Journal of the Korean Phys. Soc. 56, 1150-1155 (2010).
  11. Sungyong Kim and Sangjik Kwon, High Conductive Transparent Electrode of ITO/Ag/i-ZnO by In-Line Magnetron Sputtering Method, Journal of the Semiconductor & Display Technology, Vol. 14, pp.33-36, 2015.
- 
- 접수일: 2016년 3월 11일, 심사일: 2016년 3월 18일,  
게재확정일: 2016년 3월 23일