

RF 스퍼터링법에 의한 ZnO:Ga 박막의 미세구조

김병섭, 이성욱, 임동건*, 박민우**, 곽동주

경성대학교 전기전자공학과, 충주대학교 전자공학과*, 경성대학교 신소재공학과**

Microstructure of ZnO:Ga Thin Films by RF magnetron sputtering

Byung-Sub Kim, Sung-Wook Lee, Dong-Gun Lim*, Min-Woo Park**, and Dong-Joo Kwak

KyungSung uni., ChoongJoo Uni.*, KyungSung Uni.**

Abstract

Ga doped zinc oxide films (ZnO:Ga) were deposited on glass substrate by RF magnetron sputtering from a ZnO target mixed with Ga₂O₃. The effects of RF discharge power on the electrical, optical and structural properties were investigated experimentally. The structural and electrical properties of the film are highly affected by the variation of RF discharge power. The lowest electrical resistivity of $4.9 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ were obtained with the film deposited from 3 wt% of Ga₂O₃ doped target and at 200 W in RF discharge power. The transmittance of the 900 nm thin film was 91.7% in the visible waves. The effect of annealing on the as-deposited film was also studied to improve the electrical resistivity of the ZnO:Ga film.

Key Words : ZnO:Ga, resistivity, transmittance, RF magnetron sputtering

1. 서론

투명전도막은 높은 전기전도 특성과 400~800 nm 파장의 가시광 영역에 대한 광 투과율이 우수한 막을 말한다. 투명전도막을 증착시키는 방법으로는 CVD, sputtering, ion plating 등이 있으며, sputtering법은 대형화 공정이 용이하고, 내오염성이 우수하며 치밀하고 부착력이 강한 박막을 얻을 수 있다. 투명전도막의 증착에 이용되는 sputtering법은 금속 타겟에 적정농도의 산소를 도입하는 reactive sputtering법과 반도체 산화물 타겟을 이용하는 방법이 있다. 금속 타겟을 이용하는 reactive sputtering법은 일반적으로 우수한 특성의

막을 얻을 수 있으나 재현성과 박막형성의 메커니즘이 명확하지 못하다. 반도체 산화물을 이용하는 방법으로는 SnO₂, ITO, CdO, ZnO 등의 재료가 주로 이용된다. 한편 투명전도막은 태양전지, 각종 평판 디스플레이, 가스센서 등의 다양한 분야에서 이용되고 있으며 현재 낮은 저항율을 장점으로 가지는 ITO가 널리 이용되고 있으나, ZnO는 환원성 분위기에 대한 내성, 가시광 영역에서의 높은 광 투과율과 저렴한 가격으로 ITO 박막에 비교될 만한 투명전도막의 재료로 주목받고 있다. ZnO는 비화학양론적 결합구조, 넓은 band gap, 광학적 투과성 그리고 큰 압전상수 등의 특성으로 인하여 가스 센서, micro-actuators, 투명전도막 등으로 용

용되고 있다, 이러한 다양한 응용에 있어 서로 다른 요구 조건에 의해 ZnO 박막의 결정성, 광학적 특성 그리고 전기적 특성에 미치는 증착 조건과 doping 원소의 영향에 대한 연구가 활발하게 진행되어 왔다.

Sputtering에 의하여 증착된 ZnO 박막은 많은 결정결함을 함유한 준안정상의 결정체이다. 따라서 이들 다결정체의 투명 전도체 산화막은 전자의 이동에 있어 grain boundary scattering이나 이온화된 불순물에 scattering source를 제공하며 이는 전자의 이동도를 감소시켜 전기전도도 많은 영향을 줄 수 있다[1].

본 연구에서는 차세대 디스플레이 소자의 주류를 이룰 것으로 예상되는 FPD 투명전극의 응용을 위하여 ZnO 박막을 RF magnetron sputtering법으로 제작, 평가하였다. 박막 제조시 확립된 기판온도와 동작압력에서 방전 전력을 가변하여 박막의 결정성, 전기적, 광학적 특성의 변화를 고찰하였고, 열처리에 의한 박막의 미세구조를 제어하여 박막의 전기적 특성을 향상시키고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

그림 1은 실험장치의 개략도를 나타내고 있다. 진공조는 직경 270 mm, 높이 450 mm의 직원통이고 전극의 구조는 평판형 마그네트론 방식이고, 타겟(target) 및 접지축 전극은 모두 직경 3인치의 원형 전극이다. 전극 간격은 50 mm로 고정하였다. 동작 가스로는 순도 99.999 %의 아르곤 가스를 사용하였으며, 동작압력과 기판온도는 예비실험을 통하여 우수한 막 특성을 보인 1mtorr 와 400℃로 고정하였다[2]. 글로우 방전 및 박막 제작 실험을 위해 사용된 ZnO:Ga 타겟은 순도 99.9 %의 Super Conductor Materials사 제품으로 직경 3인치, 두께 1/4인치, ZnO와 Ga₂O₃는 각각 98:3 wt%로 제작되었다. 기판으로는 Corning glass 1737 (10 mm×20 mm×5 mm)을 사용하였다. ZnO:Ga 박막은 4-point probe(CMT-ST1000), α -step(DEKTAK 3030), X-ray diffractometer (Rigaku Co., D/max 2100H, Japan), UV spectrophotometer(Hitachi Co. U-3000, Japan) 등을 사용하여 각각의 특성을 측정하였다.

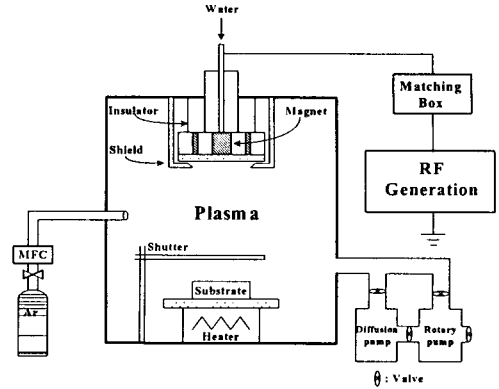


그림 1. 실험장치의 개략도.

α -step을 사용하여 박막의 두께 및 증착률을 조사하였고 박막의 결정성 및 결정 방향을 조사하기 위하여 20~80°의 범위의 회절각(2 θ)에서 X선 회절 분석을 하였다. 전기 비저항은 4-point probe법을 이용하여 측정하였으며, 광 투과도 및 광 흡수도는 UV spectrophotometer로 가시광선 영역인 400 nm에서 800 nm의 파장 범위까지 측정하였다. 표 1에 박막의 제조 조건을 나타내었다.

열처리를 통한 증착된 박막의 미세구조변화와 전기적 특성 변화를 연구하기 위하여 시편을 200 ~ 500 ℃ 온도 범위에서 1시간 열처리 하였다. 열처리는 quartz tube의 로내에서 진공 및 대기분위기하에서 실시하였다.

표 1. 박막의 제조조건

ZnO:Ga Target	3 인치 Φ × 1/4 인치T 98 : 3 wt%
Substrate	Corning glass 1737 (10 mm×20 mm×0.8 mm)
Target-Substrate distance	50 mm
Substrate temperature	400 ℃
Sputter gas pressure	1 mtorr
Pre-sputtering time	Upper 10 min
Sputtering time	8 ~ 46 min
RF power	50, 100, 150, 200, 250 Watt

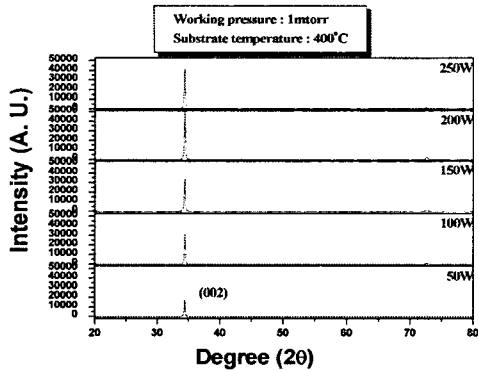


그림 2. 방전전력에 따른 X 선 회절 패턴.

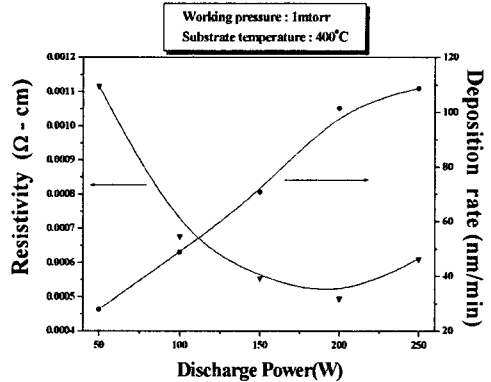


그림 3. 방전전력에 따른 전기 저항률 및 증착률

3. 결과 및 고찰

3.1 결정성

그림 2는 동작압력 1 mtorr, 기판온도 400°C에서 방전전력에 따른 ZnO:Ga 박막의 X선 회절분석의 결과를 나타내었다. 100 ~ 300 W의 실험범위에서 방전전력에 관계없이 (002)면의 우선배향성을 보여 주며, (002)회절 피크에서의 2θ 값은 standard ZnO crystal(34.45°)과 거의 일치하였다[3]. 또한 방전전력이 200 W 범위까지는 전력의 증가와 함께 XRD 피크의 강도는 매우 급격하게 증가하였으나 그 이상의 전력에서는 감소하는 경향을 보인다. 200 W 이하의 전력범위에서 전력의 증가에 따라 회절피크의 강도가 증가하는 것은 공급되는 전력의 증가로 Target에 충돌하는 이온의 에너지가 증가하여 스퍼터율 증가하고, 이 가속된 이온과 에너지 교환으로 방출되는 스퍼터 입자의 에너지가 증가한 결과 기판에 도달한 스퍼터 입자의 표면 이동도가 증가하여 결정의 성장이 촉진된 것으로 보인다.

한편, 250 W이상에서부터 회절피크의 강도가 감소하는 것은 에너지 전달에 의한 결정의 성장보다는 과도한 전력의 공급으로 증착률이 너무 커지게 되어 기판에 도달한 입자가 에너지적으로 바람직한 격자위치를 찾기 전에 성막이 이루어지게 되어 결정성장이 억제된 것으로 사료된다.

3.2 전기적 특성

그림 3은 3 wt% 함량의 Ga₂O₃ 타겟, 기판온도 400°C에서 동작압력 1 mtorr의 방전전력에 따른 전기 저항률과 증착률을 나타내었다.

그림에서 볼수 있듯이 200 W의 방전전력에서 가장 낮은 저항률을 보였다. 한편 증착률은 방전전력이 50 W에서 250 W로 증가함에 따라 20 n/min에서 110 n/min로 거의 선형적으로 증가하며, 저항률은 100 W에서 200 W까지의 범위에서는 전력의 증가와 함께 $6.7 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 에서 $4.9 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 로 감소하고, 250 W에서는 $6.1 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 로 증가함을 알 수 있다. 방전전력이 증가함에 따라 증착률이 증가하는 것은 방전전력이 증가하면 타겟에 충돌하는 Ar이온의 에너지를 증가시켜 스퍼터율이 증가하여 증착률이 증가한다[4]. 또한, 100 W~200 W의 전력범위에서 저항률이 전력의 증가에 따라 감소하는 것은 증착률의 증가로 격자결함이 증가하여 발생한 캐리어의 증가와 Ar이온의 에너지 증가에 따라 이 가속이온과 에너지를 교환하는 스퍼터 입자의 에너지가 증가하여 결정의 성장이 촉진되어 결정립 성장에 따른 입자간의 저항감소로 전기적 특성이 개선된 것으로 보이며, 그 이상의 전력에서 저항률이 증가하는 것은 과도한 증착률로 인한 결정성장의 억제와 방전전력의 상승에 따라 Ga혹은 Zn의 결정 입계에 트랩될 확률이 증가하기 때문으로 사료된다.

3.3 광학적 특성

일반적으로 ZnO 박막의 광 투과율 특성은 박막의 두께와 밀접한 관계를 가지고 있다. 즉, 박막의 두께가 증가할수록 광 흡수 및 표면산란, 반사등으로 투과율은 감소하며, 다른 증착조건에는 크게 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있다. 이러한 특성

은 ZnO가 약 3.2 eV의 energy gap을 갖는 direct band gap semiconductor이기 때문인 것으로 알려져 있다.

그림 4는 방전전력에 따른 광 투과도 스펙트럼을 나타내었다.

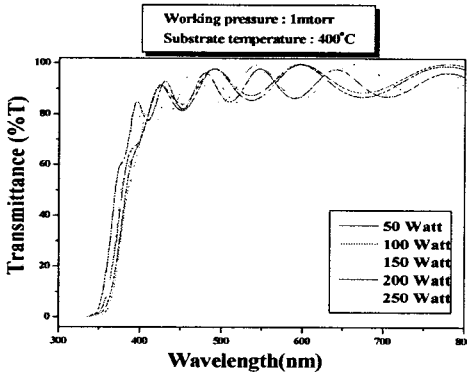


그림 4. 방전전력에 따른 광 투과도 스펙트럼.

그림으로부터 자외선 영역의 optical edge 및 광 투과율이 유사함을 알 수 있다. 본 실험의 경우 여러 증착조건과는 무관하게 400 ~ 800 nm 영역의 가시광 영역에서 평균 85 % 정도의 투과율을 보이는 일반적으로 알려진 특성과 일치하였다[5]. 저항률이 가장 우수한 증착조건에서의 광 투과율은 91.7 % 였다.

3.4 열처리 효과

진공 및 공기 분위기하에서 200 ~ 500 °C 사이의 온도범위 내에서 100°C의 간격으로 열처리한 결과 400 °C 이하에서는 박막의 전기전도도에 미치는 영향에 큰 변화가 없음이 관찰되었다. 반면 500 °C 이상에서 진공과 공기분위기의 차이에 의한 전도도의 차이가 관찰되었으나 그 차이는 크지 않았다. ZnO:Ga 박막의 용점이 약 1950 °C 이며 500 °C 이하의 비교적 낮은 열처리온도가 박막의 결정결함을 감소시키지 못하고 전기 전도도의 증가를 발생시키지 않은 것으로 사료된다. 현재 이에 대한 지속적인 연구가 진행되고 있다.

4. 결론

본 연구에서는 PDP용 투명전극의 응용을 위한 ZnO:Ga 박막을 제작, 평가하였다. 방전 전력을 변화시키며 결정성, 저항률, 광 투과율을 측정하였다.

가장 우수한 특성은 1 mtorr의 동작압력, 400°C의 기판온도, Ga₂O₃함량 3 wt%, 200 W의 전력에서 (002)방향의 우수한 성장, $4.94 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 의 저항률, 91.7 %의 투과율을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 (R01-2002-00000342-0) 지원으로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] J.J. Robbins, J. Harvey, J. Leaf, C. Fry, C.A. Wolden, "Transport phenomena in high performance nanocrystalline ZnO:GaO films deposited by PECVD", Thin Solid Films, in Press.
- [2] K.I. Park, B.S. Kim, D.G. Lim and D.J. Kwak, "Properties of ZnO:Al transparent conducting films for PDP", Proceeding of the KIEE Summer Annual Conference 2003, C, p. 1430, 2003.
- [3] Yasuhiro Igasaki and Hirokazu Kunma, "Argon gaspressure dependence of the properties of transparent conducting ZnO:Al films deposited on glass substrates", Applied Surface Science, 169-170, p. 509, 2001.
- [4] Brian Chapman, "Glow Discharge Process-sputtering and Plasma Etching", A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION.
- [5] Woon-Jo Jeong, Gye-Choon Park, "Electrical and optical properties of ZnO thin film as a function of deposition parameters", Solar Energy Material & Solar Cells, 65, 37-45, 2001