

논문 97-6-1-07

스퍼터링법에 의한 ZnO 투명전도막의 제작과 전기적 특성

정운조*, 조재철**, 정용근***, 유용택****

Electrical properties of ZnO transparent conducting film fabricated by the sputtering method

Woon-Jo Jeong*, Jae-Cheol Cho**, Yong-Kun Jeong***, Yong-Tek Yoo****

요약

스퍼터링 방법에 의하여 유리 기판위에 ZnO 박막을 형성하여 증착막의 전기, 광학적 특성을 조사하였다. 실온에서 180 W의 고주파 전력과 1×10^{-3} Torr의 스퍼터링 압력일 때 증착된 박막에서 가장 강한 c축 배향성과 가장 낮은 저항률 ($1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)을 나타내었고, 이 때의 캐리어 농도 및 홀 이동도는 각각 $6.27 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 와 $22.04 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이었다. 증착된 ZnO 박막의 가시광 투과율은 90% 이상을 나타내었으며 330 nm 이하의 자외선 영역과 850 nm 이상의 적외선 영역에서는 뛰어난 광 차단 효과를 나타내었다. 또한 증착된 박막을 수소 분위기에서 열처리함으로써 저항률이 감소하였고, 안정된 박막을 얻을 수 있었다.

Abstract

ZnO thin film had been deposited on the glass by sputtering method, and investigated by optical and electrical properties. When the rf power was 180W and sputtering pressure was 1×10^{-3} Torr at room temperature, thin film deposited had strongly oriented c-axis and the lowest resistivity ($1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$), and then carrier concentration and Hall mobility were $6.27 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ and $22.04 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, respectively. Transmittance of ZnO thin film in visible range was above 90%, and this thin film cut off the ultraviolet range below 330nm and the infrared range above 850nm. And after annealing in hydrogen atmosphere, the resistivity of ZnO thin film was somewhat decreased, while obtained as stable state.

1. 서론

일반적인 투명 전도막의 응용 분야는 평판 표시 소자 및 박막 태양전지를 구성하는 창재료, 우수한 적외선 및 자외선 차단 특성을 이용한 에너지 절약형 창유

리 코팅 재료, 정전기 방지를 위한 포장 재료, 광전소자(optoelectronic device) 및 heat mirror 등이 있다.^[1-5] 이들 투명 전도막은 금속 산화물계가 주로 이용되며, 이를 주재료에 따라 분류하면 ZnO계, SnO₂계 및 Sn-doped In₂O₃(ITO)계 등으로 나눌 수 있다.^[6] 이들 재료들의 특성을 살펴보면, ITO는 저항률 및 가공성이 우수하고, SnO₂는 고온 산화성 분위기에 대한 내성이 우수하며, ZnO는 환원성 분위기에 대한 내성, 투광성 및 가격에서 뛰어난 특성을 가지고 있다. 또한 II-VI족 산화물계 화합물 반도체인 ZnO는 제조 조건을 달리하거나 Al^[7], Si^[8], In^[9]과 같은 불순물을 첨가함으로써 넓

* 한려산업대학교 정보통신학과 (Dept. of Inform. & Telecomm., Hanlyo San-Up Univ.)

** 초당대학교 전자공학과 (Dept. of Electronics Eng., Chodang Univ.)

*** 금호정보통신연구소 (Kumho Inform. & Telecomm. Lab.)

**** 전남대학교 공과대학 전자공학과 (Dept. of Electronics Eng., Chonnam National Univ.)

<접수일자 : 1996년 10월 9일>

은 범위에 걸쳐 전기 전도도의 조절이 가능하다.

ZnO는 그 물질이 갖는 다양한 특성 때문에 현재 여러 응용 분야에서 각광을 받고 있는 재료 중의 하나인데, 그 뛰어난 특성 중의 하나가 폭 넓은 저항률을 갖는 박막을 용이하게 실현할 수 있다는 것이다. 화학양론적(Stoichiometric)인 조성을 갖는 벌크 상태의 ZnO는 원래 고저항체로서 최대 $10^{25} \Omega \cdot \text{cm}$ 까지의 저항률 값을 갖게 되는데, 이를 박막화 시키는 과정에서 산소의 결핍 또는 Zn의 과잉등과 같은 현상이 발생되어 비화학양론적(non-stoichiometric)인 조성을 갖는 막이 형성되고, 이로 인해 발생하는 캐리어들로 인해 그 저항률이 감소하게 된다. 여기에 인위적으로 Al과 같은 불순물을 소량 첨가하게 되면 한층 더 낮은 저항률 즉 금속의 그것에 접근하는 정도까지 도달할 수 있게 된다.^[10]

ZnO박막을 기판 위에 형성하는 방법은 열 분해법^[11], 화학 기상 증착법(CVD)^[12], 진공 증착법^[13] 및 스퍼터링법^[14-16] 등이 있다.

본 연구에서는 고주파 마그네트론 스퍼터링 법을 사용하여 ZnO 박막을 형성하였는데, 사용된 타겟은 불순물의 첨가량과 소결 온도를 다양하게 변화시켜 낮은 저항률 값을 갖도록 제조하였다. 또한 스퍼터링 막질에 크게 영향을 미치는 여러 스퍼터링 변수들 중 고주파 전력, 기판온도 및 스퍼터링 압력을 변화시켜 그 최적조건을 도출하였고, 이와 같이 제조된 ZnO 투명 전도막의 구조적, 전기적, 광학적 특성을 분석하였다.

II. 실험 및 방법

ZnO 박막을 고주파 마그네트론 스퍼터링 법으로 형성하기 위한 선행 작업으로 타겟이 제작되어야 하는데, 그 제조 과정은 그림 1에 보이는 바와 같이 먼저 CERAC사에서 구입한 99.9% 순도의 ZnO 분말에 99.99% 순도의 Al_2O_3 분말을 2 wt% 첨가하여 혼합한 다음 하소, 분쇄, 성형의 과정을 거쳐 전기로에서 900~1300°C의 온도로 소결하였다. 본 연구에서는 가능한 낮은 저항률을 갖는 ZnO 박막이 얻어져야 하므로, 낮은 저항 값을 갖는 타겟 제조 공정을 확립하고자 하였다.

스퍼터링법에 의한 ZnO 박막 증착시 최적 조건을 도출하기 위해 고주파 전력(60~300W), 가스 압력(1~9mTorr) 및 기판 온도(R.T.~400°C)를 변화시켰다. 기

판은 유리를 사용했으며, 기판과 타겟사이의 거리는 약 5 cm로 하여 평행하게 배치하였다. 이때 원하지 않는 조건에서 스퍼터 되는 것을 방지하기 위해 기판과 타겟 사이에 셔터를 설치하였으며, 스퍼터링을 하면서 증착률을 측정하기 위해 기판과 같은 위치에 두께 측정용 센서를 설치하였다. (STM-100/MF, Sycon). 막의 두께는 surface profile measuring system (DEKTAK3, USA)을 사용하여 측정하였으며, 전기저항률, 홀이동도와 캐리어 농도는 4-point probe system (SR1000, Chang Min Tech.) 및 Hall effect measurement system (Keithley System 300)으로 측정하였다. 제작된 박막의 구조적인 특성은 X선 회절상 (D/MAX-1200, Rigaku Co.)으로 고찰하였으며, 광학적 투과도는 파장영역 200nm-900nm에서 UV/VIS Spectrophotometer (U-3501, Hitachi)로 분석하였다.

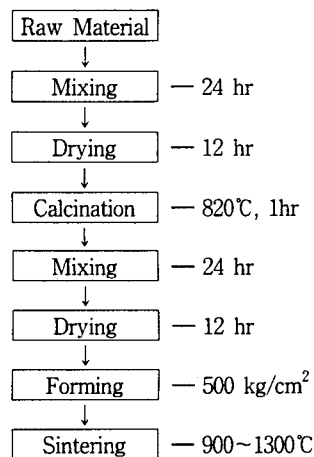


그림 1. ZnO 타겟의 제조 공정.

Fig. 1. Flow diagram of ZnO target fabrication.

III. 결과 및 고찰

1. 전기적 특성

투명 전도막에서 가장 중요한 요소인 저항률과 광투과율은 증착 조건을 변화시킴으로써 조절할 수 있다. ZnO 박막의 전기 전도 특성은 증착시 ZnO의 산소가 분리되어 산소 결핍이 일어남으로서 격자 결함에 의한 전도 메커니즘과 Al_2O_3 ^[7], SiO_2 ^[8], In_2O_3 ^[9] 등의 불순물을 첨가함으로써 발생하는 불순물 결함에 의한 전도 메커니즘이 있다.

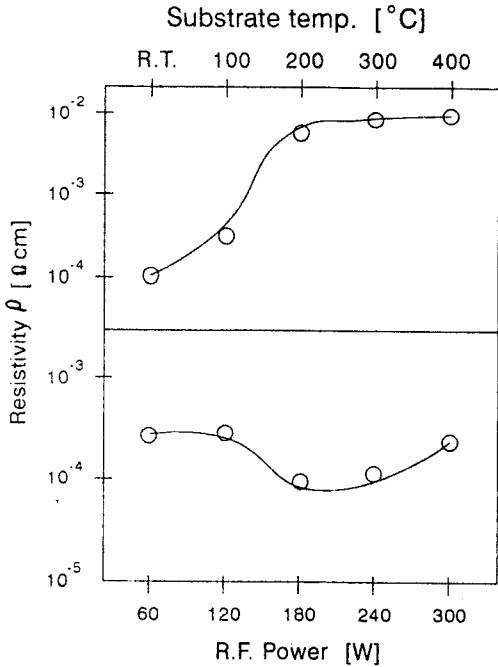


그림 2. 고주파 전력과 기판온도에 따른 ZnO 박막의 저항률.

Fig. 2. Resistivity of ZnO thin film for rf power and substrate temperature.

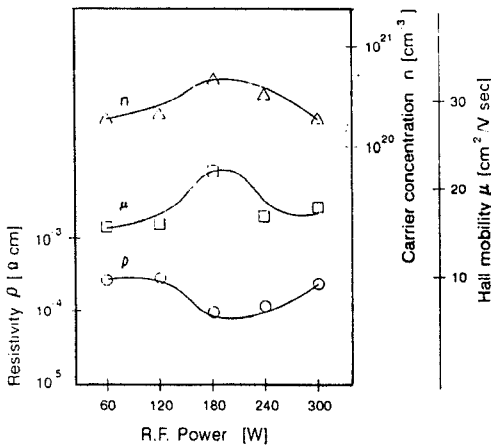


그림 3. ZnO 박막의 저항률, 캐리어 농도 및 홀 이동도의 고주파 전력 의존성.

Fig. 3. R.F. power dependence of resistivity, carrier concentration and hall mobility of ZnO films.

그림 2는 고주파 전력과 기판 온도에 따른 ZnO 박막의 전기 저항률의 변화를 나타냈다. 이 때, 증착 조건은 막의 두께를 5,000 Å으로 하였으며 가스 압력은 11 mTorr 이하로 유지하였다. 그림에서 기판온도를 가하지 않았을 때가 가장 낮은 전기 저항률이 나타남을 알 수 있는데, 이는 Minami^[17]등 여러 연구자들의 결과와 일치하고 있다. 기판에 열을 가하지 않았을 때 고주파 전력이 180 W 까지는 저항률이 점점 감소하여 $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 까지 도달하였으나, 그 이상의 고주파 전력에서는 약간 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이에 대한 전도 기구를 규명하기 위해 홀 효과 측정장치를 사용하여 캐리어 농도와 홀 이동도를 구하고 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림에서 180 W까지의 고주파 전력에서는 일반적인 관계식 $\rho = \frac{1}{en\mu}$ 에 따라 캐리어 농도와 홀 이동도가 증가할수록 저항률은 감소하는 경향을 나타내며, 180 W의 고주파 전력에서 캐리어 농도 및 홀 이동도는 각각 $6.27 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 와 $22.04 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이었다. 여러 연구자들에 의한 투명 전도막의 전도 메카니즘은 크게 두가지로 분류되는데, 산소 결핍에 의한 전성 캐리어 발생과 불순물 도핑에 의한 외인성 캐리어 발생이다. 본 연구의 결과에 의하면 전기전도도의 향상을 초래하는 캐리어의 발생은 후자의 영향이 더 큰 것 같다. 불순물이 첨가되지 않은 타겟을 똑같은 조건에서 스퍼터하였을 경우에 약간의 전도도의 증가는 관찰되지만, 불순물이 도핑된 경우처럼 비약적인 전도도의 향상은 나타나지 않았다. 향후 심층적인 연구가 필요하겠지만, 본 연구에서는 산소 결핍보다는 불순물 도핑이 캐리어 발생의 주된 요인인 것으로 생각된다. 또한 180 W 이상의 고주파 전력에서는 캐리어 농도와 홀 이동도가 모두 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 고주파 전력이 높아질수록 Al 혹은 과잉 Zn가 결정 입계에 트랩될 수 있는 확률이 높아지기 때문이라 생각된다.

그림 4에는 스퍼터링 가스 압력이 ZnO 박막의 전기 저항률과 증착률에 미치는 영향을 살펴보기 위해 기판에 열을 가하지 않은 상태에서 180 W의 고주파 전력을 인가하고, 가스 압력을 $9.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ 에서 $1.0 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ 까지 변화시켰다. $9.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ 이상의 압력에서는 증착률이 너무 낮았고 $1.0 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ 보다 낮은 압력에서는 안정된 플라즈마 방전이 유지되지 않는 이유로 설정하지 않았다. 그림에서 알 수 있듯이 압력이 낮을수록 그 증착률은 증가하고 전기 저항률은

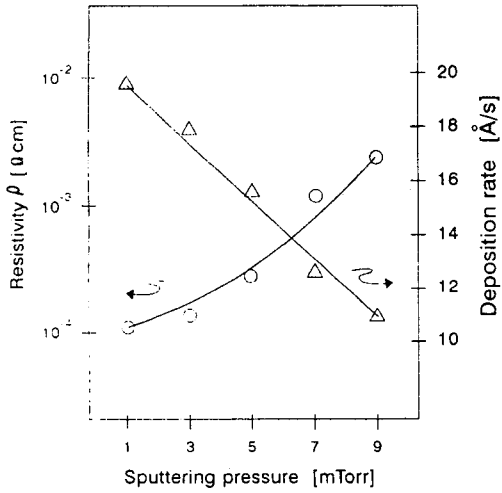


그림 4. 스퍼터링 압력에 대한 저항률과 증착률.
Fig. 4. Resistivity and deposition rate for sputtering pressure.

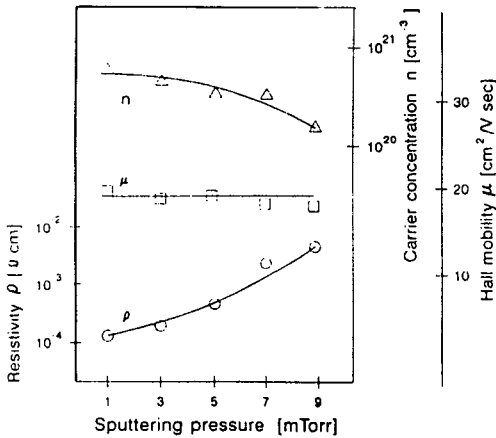


그림 5. ZnO 박막의 저항률, 캐리어 농도 및 홀 이동도의 스퍼터링 압력 의존성.
Fig. 5. Sputtering pressure dependence of resistivity, carrier concentration and hall mobility of ZnO films.

감소하고 있는데, 스퍼터링 압력이 낮게 되면 타겟으로부터 방출된 스퍼터된 입자들이 기판을 향하는 경로상에서 가스 원자 또는 이온들과 충돌할 확률이 감소하게 되며, 그에 따라 기판에 도달하는 입자의 수가 증가

하게 되어 증착률은 커지게 된다. 이때 기판 상에 형성되는 ZnO 박막은 그 높은 증착률로 인해 스퍼터된 입자들이 미처 제 위치를 찾기 전에 성막이 이루어지는 관계로 비화학양론적인(Non-stoichiometric) 조성을 가지게 되며, 이로 인해 발생된 캐리어때문에 높은 전기 전도 특성을 나타내게 된다고 생각된다. 이러한 현상을 뒷받침하기 위해 캐리어 농도와 홀 이동도를 측정하여 그림 5에 나타내었는데, 그림에서 알 수 있듯이 가스 압력이 높을수록 홀 이동도는 큰 변화가 없지만 캐리어 농도는 점차 감소하고 있음을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 ZnO 박막의 전기 저항률은 180 W의 고주파 전력과 1.0×10^{-3} Torr의 가스 압력으로 실온에서 스퍼터링 하였을 때 가장 낮은 값을 나타낼 수 있었다.

2. 광학적 특성

그림 6에는 ZnO 박막의 고주파 전력과 박막 두께에 따른 광 투과율을 나타냈다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 ZnO 박막의 광 투과율은 고주파 전력에는 의존하지 않고 있으며 전반적으로 평균 약 90 % 이상의 가시광 투과율을 나타내고 있고, 이에 반해서 박막의 두께는 광 투과율과 밀접한 관계를 가지게 되는데 막 두께가 증가함에 따라 광 투과율은 감소하고 있다. 이러한 투과율의 감소는 박막의 두께가 증가할수록 광흡수량이 증가하고 또한 막 표면에서의 산란과 반사에 그 원인이 있다고 생각된다. 그리고 약 330 nm 이하의 자외선 영역과 약 850 nm 이상의 적외선 영역에서는 뛰어난 광 차단 효과를 가지고 있음을 알 수 있다.

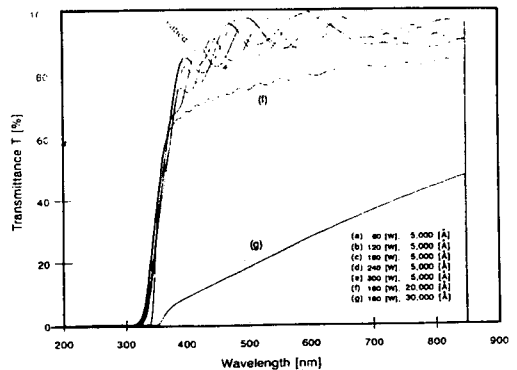


그림 6. ZnO 박막의 광 투과도.
Fig. 6. Optical transmittance of ZnO thin films.

3. 구조적 특성

그림 7은 고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 제작한 Al₂O₃가 첨가된 ZnO 박막으로 5,000 Å의 두께와 1.0×10⁻³ Torr의 가스 압력에서 고주파 전력을 60 W~300 W까지 변화시킨 경우의 XRD 분석 결과를 나타낸다. 그림에서 볼 수 있듯이 고주파 전력 60 W에서부터 2θ=34°에서 상당히 강한 c축 배향성을 나타내기 시작하여 고주파 전력을 증가시킴에 따라 회절 피크 강도가 점점 커지다가 180 W에서 최대 강도를 나타내지만 그 이상의 고주파 전력에서는 급격히 감소한다. 이는 고주파 전력이 너무 높으면 스퍼터된 원자들이 기판에 도달하여 미처 채워지기를 찾기 전에 막이 형성되기 때문에 결정 입자로 이들 원자들이 트랩되어 (002)면 방향의 질서가 흐트러져서 회절 강도가 감소하는 것으로 생각된다. 여기에서 알 수 있는 것은 180W의 고주파 전력에서 강한 c축 배향성이 나타나며, 앞서 살펴 보았듯이 전기 전도도 역시 뛰어나는 것이다.

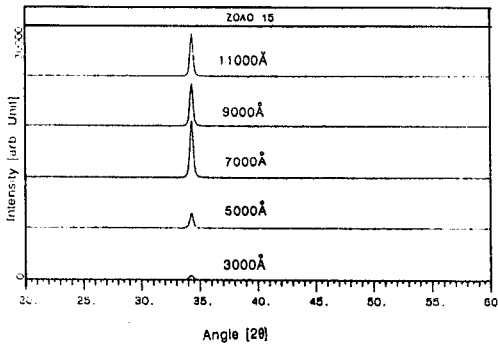


그림 7. ZnO 박막의 고주파 전력에 대한 X선 회절 분석
Fig. 7. XRD patterns of ZnO thin film for varying rf power.

4. 열처리에 의한 전기적 특성

ZnO 박막을 열처리 하였을 때 그 전기적 특성은 분위기 가스에 큰 영향을 받고 있는데, 이러한 열처리 결과를 그림 8에 나타내었다. 그림에서 나타낸 것처럼 공기 중에서의 열처리한 경우 ZnO 박막의 산소 결합을 공기 중의 산소가 채움으로서 캐리어 농도가 감소하여 저항률이 크게 증가하는 것으로 생각된다.

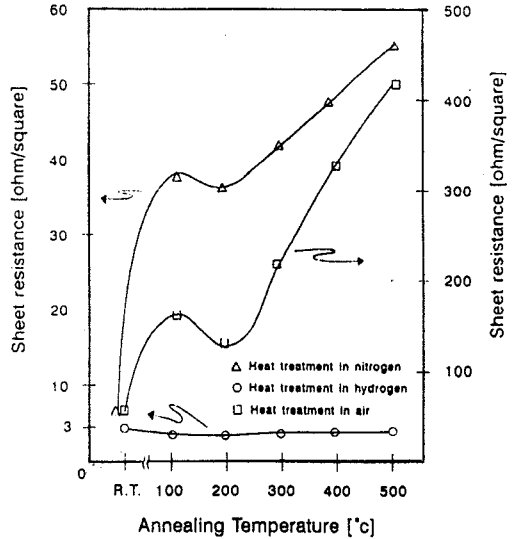


그림 8. ZnO 박막의 분위기 가스에 따른 열처리 효과.
Fig. 8. Heat-treatment effect of ZnO thin film by atmospheric gas.

또한 질소 분위기에서 열처리한 경우 약간의 질소가 산소와 치환되거나 또는 산소 결합을 채워 결정 구조를 개선함으로써 결합에 의한 캐리어 농도를 감소시켜 전기 저항률을 증가시키는 것으로 생각된다. 하지만 수소 분위기에서 열처리한 경우 수소의 강한 환원성에 의한 수소의 dangling bond^[18] 결합에 의하여 ZnO 박막은 열적으로 안정되면서 캐리어 농도는 약간 증가하여 전기 저항률은 감소하게 된다.

5. 발열 특성

5 mm 두께의 유리 기판위에 100 cm² 크기로 제작된 ZnO박막의 발열효과를 알아보기 위하여 인위적으로 김서림을 발생시켰다. 김서림이 생성될 조건은 warm area와 cold area 사이에 온도차이가 많이 난다고 하더라도 적당한 습도차이가 유지되지 아니하면 김서림이 생기지 아니하였으며 본 실험에서 측정된 결과 습도는 약 70%이상일 경우에 김서림이 발생하였다.

김서림을 생성시키기 위하여 warm area와 cold area를 만들고 이들 사이를 ZnO박막으로 밀폐시킨 후 warm area는 상온으로, cold area는 -17℃~-23℃로 유지하도록 한 후 ZnO 기판에 전류를 흘려 김서림의 제거 능력을 측정하였으며 이를 그림 9에 나타내었다.

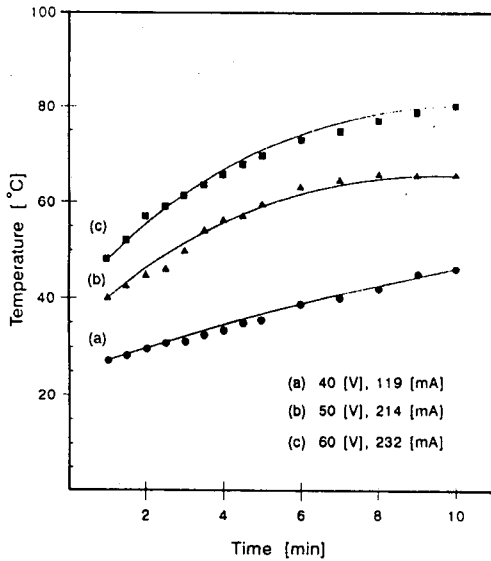


그림 9. 전압 인가 시간에 따른 발열 온도.

Fig. 9. Calorific value for the elapsed time of applied voltage.

그림에서 알 수 있듯이 50 V 이상의 교류 전원이 인가되고 약 1 분이 경과되었을 때 기판의 온도는 40~45 °C 에 이르렀고, 이 상태로 10 분 정도 유지되면 기판 온도는 최대 약 80 °C 정도의 온도에 달하게 된다. 김서림은 전원이 인가된 약 30초 후부터 제거되기 시작하여 3 분 이내에 거의 제거되었으며 이때의 온도는 대략 50~60 °C 이었다.

IV. 결론

2 wt%의 Al_2O_3 가 첨가된 ZnO 타겟을 제작하고, 고주파 마그네트론 스퍼터링 방법으로 유리 기판상에 박막을 증착하였다. 이때 고주파 전력, 기판온도, 스퍼터링 압력 및 박막 두께에 따른 특성과 그 발열 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 제작된 ZnO 박막의 저항률은 고주파 전력 180W에서 최소값 $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 에 도달하였으나 그 이상의 전력에서는 결정 입계에 트랩 등의 현상으로 인해 오히려 상승하였다. 이때의 기판 온도는 실온이었고, 스퍼터링 압력은 1.0×10^{-3} Torr, 박막 두께는 5,000 Å 이었다.

2) 가시광 영역에서의 투과율은 박막의 두께에 의존하게 되고 그외의 스퍼터링 변수에는 의존하지 않는데, 그 두께가 증가할수록 투과율은 계속해서 감소하고 있다. 5,000 Å의 두께에서는 약 90% 이상의 뛰어난 광 투과율을 보이고 있다.

3) XRD 분석으로부터 제작된 ZnO 박막의 전기 전도도는 그 결정성이 향상될수록 증가함을 알 수 있었다.

4) 대기중이나 질소 가스 분위기에서 ZnO 박막을 열처리하였을 경우에는 그 전기 저항률이 오히려 증가하였으나, 수소 분위기에서 열처리하였을 경우에는 약간 감소하였으며 열적으로 안정한 특성을 나타냈다

5) 증착한 ZnO 박막의 발열특성 실험결과, 50 V 이상의 교류전원이 인가되고 3분이 경과하면 기판온도는 50 °C에 이르고 김서림은 완전히 제거되었다.

V. 참고문헌

- [1] K.L.Chopra, et al., Thin Solid Film, Vol.102, 1983, pp.1-46.
- [2] Katsuya Tabuchi, et al., Jpn J.Appl.Phys., Vol.32, Part 1, No.9A, 1993, pp.3764-3769.
- [3] Michio Kadota, et al., Jpn J.Appl.Phys., Vol.32, Part 1, No.5B, 1993, pp.2341-2345.
- [4] Kikuo Tominaga, et al, Jpn J.Appl.Phys., Vol.32, part 1, No.9B, 1993, pp.4131-4135.
- [5] T. Minami, et al., Jpn J.Appl.Phys., Vol.31, No.8A, 1992, pp.L1106-L1109.
- [6] 南 内嗣, 應用物理, 第 61卷 12號, pp.1255- 1258, 1992.
- [7] S.Ghosh, et al., Thin Sold Films, Vol.205, pp.64-68, 1991.
- [8] T. Minami, et al, Jpn. J. Appl, Vol. 25, No.9, pp.776-779, 1986.
- [9] A.Sarkar, et al., Thin Sold Films, Vol.204, pp.255-264, 1993.
- [10] 監修, 田畑三郎, “透明導電フィルムの製造と應用”, シ-エムシ- , 1986.
- [11] S.Major, et al., Thin Sold Film, Vol.108, pp.333-335, 1993.
- [12] M.Labeau, et al., Thin Solid Films, Vol.213, pp.94-98, 1992.
- [13] C.A.Pan, et al, Appl. phys. Lett., Vol.37, No.2,

pp.163-165, 1980.

[14] K.Ito, et al., Jpn. J. of Appl. Phys., Vol.22, No.4, pp.L245-247, 1983.

[15] V.Tvarozek, et al., Sensors and Actuators A, Vol.30, 1992, pp.123-127.

[16] 金原 繁, “スパタリング現象”, 東京大學出版會, 1984

[17] T. Minami, et al, Jpn. J. of Appl. Phys., Vol.24, No.10, pp. L781-L78, 1985.

[18] Nevill Mott, “Conduction in Non-Crystalline Materials”, Clarendon Press, Oxford, 1987.

<※ 본 연구는 전남대학교 자동차 연구소 95년도 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.>

著 者 紹 介

鄭 雲 朝

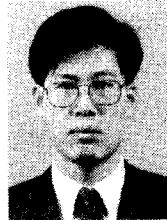
「센서학회지 제4권 2호」 참조
현재 한려산업대학교 정보통신학과 전임강사

曹 在 喆

「센서학회지 제2권 1호」 논문번호 93-2 p. 87 참조
현재 초당대학교 전자공학과 전임강사

柳 龍 澤

「센서학회지 제2권 1호」 참조
현재 전남대학교 전자공학과 교수



鄭 溶 根

1966. 10. 2일생. 1993 조선대학교 전자공학과 졸업 (공학사). 1996 전남대학교 대학원 졸업 (공학석사). 현재 금호정보통신연구소 연구원