

증착 후 열처리 및 표면스퍼터에 따른 ZnO 박막의 표면형상과 전기적 특성의 변화

김병진 · 최정호 · 조남희
인하대학교 무기재료공학과

Effects of the Post-deposition Treatments of Annealing and Surface Sputter on the Surface Texture and Electrical Characteristics of ZnO Thin Films

B. J. Kim, J. H. Choi and N.-H. Cho
Department of Ceramic Engineering, Inha University

요 약

고주파 마그네트론 스퍼터법을 이용한 ZnO 박막 증착시, 증착 조건, 증착 후 표면스퍼터 및 열처리 분위기에 따른 ZnO 박막의 표면조직과 전기적 특성을 분석하였다. ZnO 박막의 면저항은 500°C에서 행한 증착후 열처리의 분위기에 따라 수 GΩ/□에서 수 KΩ/□까지 변하였다. 이들 박막의 전하운반자 농도는 $10^{15} \sim 10^{18}/\text{cm}^3$ 이었으며, 이동도는 $10 \sim 40 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 이었다. 특정한 스퍼터 조건에서 박막의 표면을 스퍼터할 경우 박막 표면적이 증가하였으며, 이러한 박막은 분위기 열처리에 민감한 반응을 보였다. 증착한 박막과 증착후 열처리한 박막의 화학조성 비교를 통하여, 박막의 원자결함 유형 및 전기적 특성에 미치는 이들의 영향에 관한 고찰을 하였다.

Abstract

Effects of deposition parameters, post-deposition annealing atmospheres, and surface sputter on the surface morphology and electrical characteristics of ZnO thin films prepared by rf-magnetron sputter techniques were investigated. The films, which were post-deposition annealed at 500°C in various atmospheres, exhibit a sheet resistance range from a few GΩ/□ to a few KΩ/□, charge carrier concentrations between $10^{15} \sim 10^{18}/\text{cm}^3$, and mobilities between $10 \sim 40 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$. When the surface of the films was sputtered at particular conditions, the surface area was increased, making the films more sensitive to heat-treatments in particular atmospheres. Based on the chemical analysis of as-prepared and annealed films, atomic defect types as well as its relations with the electrical characteristics of the films were investigated.

1. 서 론

비교적 높은 전기전도성과 광학적 투광성을 가지고 있는 ZnO 박막은 광전자 소자¹⁻⁵⁾나 산소가스센서⁶⁻⁸⁾로서의 실용적인 측면과 응용원리에 대한 이해를 위하여 산업계 및 학계에서 많은 관심을 모으고 있다. 산소센서로의 ZnO 산화물 박막의 이용은 기

존의 전기 화학셀이나 Clark셀에 비해 크기가 작고 제조원가가 저렴하며 산소 소모가 없다는 장점이 있다.^{6,9)} 특히 ZnO와 상관되는 화학흡착의 대부분은 산소와의 반응으로서 선택성이 우수하며,^{7,10)} 이 과정에서 산화물과 산소간의 전자교환은 ZnO의 입계에서 공간전하영역의 증감과 이에 따른 입계 퍼텐셜 크기의 변화를 가져온다. 결과적으로 산소농

도에 따른 ZnO 박막의 전기 전도도는 박막의 미세 구조에 영향을 받을 수 있다. 태양전지나 평판표시 소자 등과 같은 광전소자에는 투명성이 뛰어나면서 전기저항이 낮은 투명 전도막이 필수적이다. 높은 전도성을 갖는 박막을 얻고자, 박막 증착 후 환원분위기에서 열처리하거나, 증착시 ZnO 타겟에 특정한 첨가물을 포함하거나, 수소가스와 아르곤가스가 혼합된 혼합가스를 스퍼터 가스로 이용하는 연구 등이 보고되고 있다.¹¹⁾

ZnO 박막의 전도성과 밴드구조변화에 상관된 요인으로는 주로 Zn 격자간 이온과 O 공공으로 인한 원자결함구조가 보고되고 있으나, 실험공정 변수에 따라 주요한 원자결함에 대해서 상반된 보고가 있다.^{12,13)} 박막형태의 ZnO 산화물을 산소가스 센서 및 투명전극으로 사용하기 위해서는 박막 제조공정 변수가 박막의 전기적·광학적 특성에 미치는 영향에 대한 이해가 필수적이나, 이들 변수들에 따른 박막의 화학조성이나 구조적 결함 등에 대한 연구는 매우 미흡한 실정이다.^{4,5,11)}

본 연구에서는 고주파 마그네트론 스퍼터법으로 ZnO 박막을 증착할 때, 증착 조건, 증착 후 표면스퍼터 및 열처리 분위기에 따라 박막의 표면조직과 전기적 특성을 분석하였다. 다양한 스퍼터 조건에서, 증착된 박막의 표면을 스퍼터 하였으며, 이들 박막의 표면상태를 AFM을 이용하여 분석하였고 이어서 열처리 변수에 따른 박막 특성변화를 조사하였다. 증착한 박막과 증착 후 열처리한 박막의 화학조성 분석을 통하여, 열처리과정에서 생성되는 원자결함 유형을 파악하였으며, 이들이 미치는 영향을 조사하였다. 특히, 이들 물리적 특성의 변화를 전하운반자 농도와 이동도의 변화와 상관하여 고찰하였다.

2. 실험방법

Fig. 1은 본 연구에서 사용한 rf-magnetron 스퍼터 장치의 개략도이다. 증착 전에 확산펌프를 이용하여 10⁻⁶ torr로 챔버 진공도를 유지시킨 후 Ar-O₂의 혼합가스를 스퍼터 가스로 사용하고자 챔버내로 주입시켰다. 타겟과 기판과의 거리 4.5 cm, O₂/Ar의 유입비 0%~50%, 증착 진공도 3 mtorr, 예비

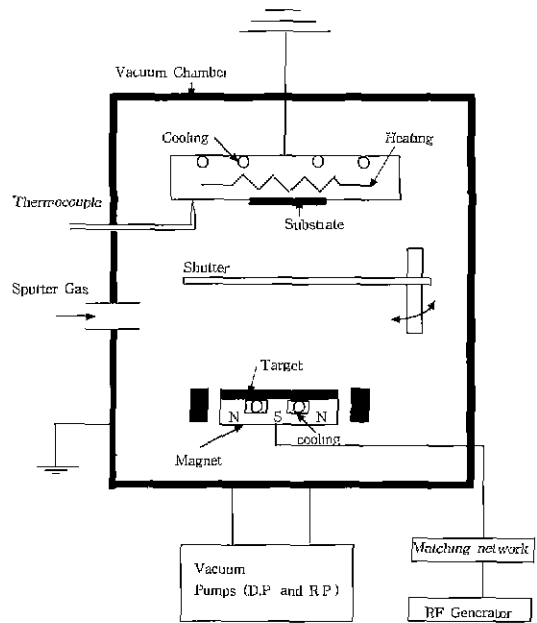


Fig. 1. Schematic diagram of the RF magnetron sputter system.

스퍼터 시간 10분, 기판의 온도 R.T.~500°C, rf 인가전력 50~250 W의 조건에서 ZnO 박막을 증착시켰다. 박막 제조시 사용된 공정변수 범위를 Table 1에 요약하였다.

증착한 박막의 두께를 Ellipsometer(Plas Mos, SD2302)을 사용하여 측정하였으며, SEM(Scanning Electron Microscopy, Hitachi, X-650)을 이용한 파단면 조사에 의해 Ellipsometer로 측정한 박막의 두께를 보정 하였다. ZnO 박막의 결정구조 분석은 박막 X-선 회절분석기(Philips, PW3719)을 이용하였으며, 가속전압 40 kV, 입사각의 각도는 1.5°, Cu 타겟, 주사속도는 0.08°/sec, 2θ은 20~60°의 조건에서 분석하였다.

Table 1. Deposition conditions of the ZnO thin films

Deposition conditions	Experimental range
Target (2"×1/6")	ZnO
Substrate	Slide glass
Sputter power (watt)	50~250 (rf)
Sputter gas	Ar
Background pressure (torr)	10 ⁻⁶
Working pressure (torr)	10 ⁻³
Substrate temperature (°C)	R.T.~500

증착된 박막의 표면형상을 분석하기 위해 주사전자 현미경을 이용하였으며, 표면스피터 전후의 박막 표면 형상을 비교 분석하기 위해 AFM(Atomic Force Microscopy, TOPOMETRIX, ACCUREX)을 사용하였다.

제조된 박막의 화학조성분석은 RBS(Rutherford Backscattering Spectroscopy) 분석기기를 사용하였으며, RUMP 프로그램^{14,15)}을 이용한 시뮬레이션에 의해 박막의 화학조성을 구하였다. 전기전도도 및 이동도와 전하운반자 농도를 Hall 효과(van der Pauw 방법)를 이용하여 측정하였으며, 이때 자장 3000 Gauss, In 전극을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 증착 변수에 따른 미세구조 및 전기적 특성

Fig. 2은 250 W 인가전력하에서 상온, 300°C, 500°C의 기판온도에서 제조된 ZnO 박막으로부터 얻은 박막 XRD 회절패턴을 나타낸 것이다. 상온과 300°C에서 제조한 박막은 002, 101, 100, 110, 103 등의 회절피크가 관찰되는 반면에 500°C의 기판온도를 사용하여 제조된 박막은 (002) 결정면이 기판에 평행하게 놓이는 소위 "c-축 우선 배향성"을 뚜렷하게

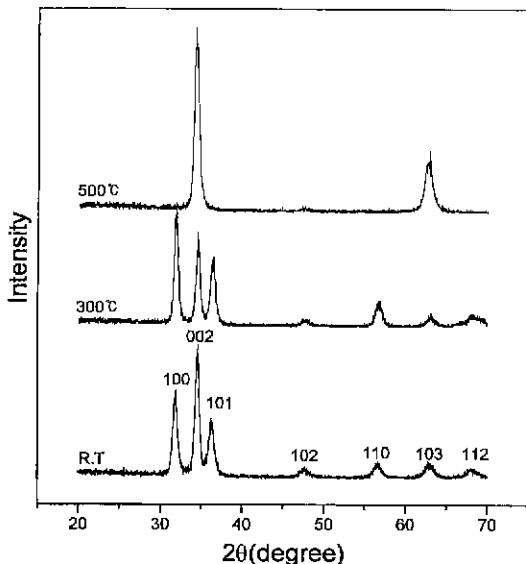


Fig. 2. XRD curves of the films as a function of deposition temperature. The films were deposited with a sputter power of 250 W and argon sputter gas.

보이고 있다. 이들 회절피크들에 상관된 결정면들은 비교적 충전밀도가 높으며, 특히 (002)면의 경우는 한 격자점당 면적이 다른 면들에 비하여 가장 작다. 따라서 박막의 핵생성시, 기판상에서 이들 결정면들이 기판에 평행하게 놓일 경우 입계의 자유에너지가 최소화될 수 있으며, 특히 500°C의 기판온도는 사용된 다른 기판 온도에 비하여 원자의 표면 이동도가 높은 조건에 해당되며 결과적으로 뚜렷한 002 우선배향성이 나타남을 유추할 수 있다. 인가전력이 250 W인 경우에 사용된 기판온도의 범위 (R.T.~500°C)에서 면저항은 0.2~0.6 GΩ/□로서 절연성을 나타내었다. 본 실험에서는 이러한 절연성 박막의 증착후 열처리와 표면스피터에 따른 표면형상, 전기적 특성, 그리고 산소 흡착 양태등을 고찰하였다.

3-2. 증착 후 열처리 및 표면스피터

200°C 기판온도, 250 W 인가전력의 증착 조건에서 증착된 ZnO 박막을 공기, 산소, 질소, 수소와 질소의 혼합가스 등 서로 다른 4가지 유형의 분위기 및 500°C 온도에서 열처리를 하였으며, 열처리 후 이들 시편들로부터 얻은 전기적 특성을 Table 2에 나타내었다. 산소분위기에서 열처리시, 면저항이 2 GΩ/□까지 증가하였으며, 반대로 수소와 질소의 혼합가스(수소:질소=50:50)의 환원분위기의 경우는 2 KΩ/□까지 면저항이 감소하였다. 특히 수소와 질소가 혼합된 분위기에서 열처리한 시편의 면저항은 질소분위기에서 열처리한 박막이 갖는 면저항의 $\sim 10^{-4}$ 배의 크기를 나타냈다.

열처리한 이들 박막의 미세구조를 나타내는 SEM 사진들을 Fig. 3에 나타내었다. 열처리에 따라서 입자크기의 변화는 거의 없는 반면, 입자모양이 각이

Table 2. Sheet resistance of the ZnO films annealed in various atmospheres

Annealing condition	Sheet resistance (MΩ/□)
O ₂ atmosphere	2.0×10^3
Air atmosphere	1.1×10^3
a	2.0×10^2
N ₂ atmosphere	1.2×10
N ₂ -H ₂ atmosphere	2.0×10^{-3}

*a: no annealing treatment (as-prepared samples).

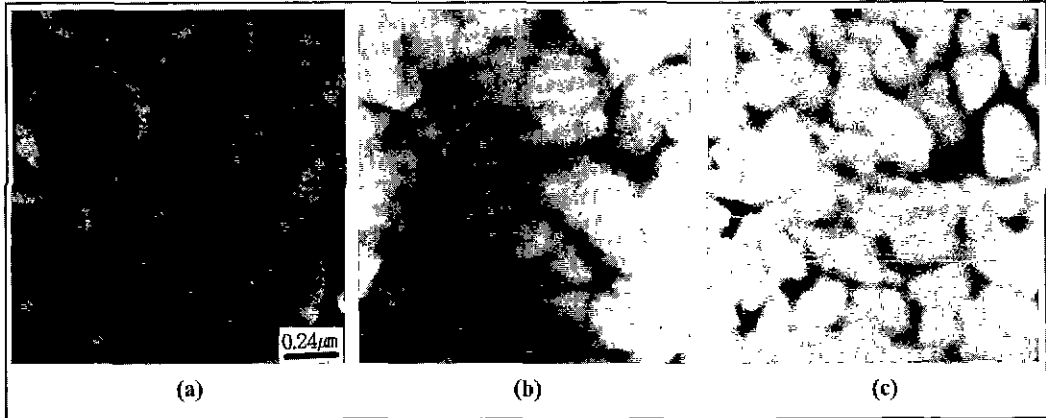


Fig. 3. SEM images of the films. The samples were deposited at 200°C for 1 hour with a sputter power of 250 W (a), and then annealed at 500°C for 1 hour in (b) N₂, (C) N₂+H₂ atmosphere, respectively.

진 모습에서 둥근 모양으로 변화가 일어났음을 관찰할 수 있었다. 그러나 열처리 분위기에 따른 입자 크기나 입자모양의 변화는 관찰되지 않았다. 즉, 500°C에서의 열처리 분위기에 상관된 전기적 특성의 변화는 박막의 미세구조의 변화와는 거의 무관한 것으로 판단된다.

Fig. 4는 200°C 기판온도, 250 W 인가전력의 증착 조건에서 증착된 후, 수소와 질소 혼합가스의 환원분위기 및 500°C 온도에서 1시간 동안 열처리한 ZnO 박막의 표면을 50 W 인가전력 하에서 30분 동안 표면스퍼터한 후의 박막 표면의 형상을 AFM으로 조사한 결과이다. (a)는 표면스퍼터 전, (b)는 표면스퍼터 후의 표면형상을 표면의 높이곡선과 함께 나타낸 것이다. 이들 표면형상 및 높이 곡선들로부터, 둥근 형태의 비교적 평탄한 입자표면이 표면스퍼터에 의해 파괴되고 표면 거칠기의 정도가 증가한 것을 알 수 있다. 증착 후 표면스퍼터에 의하여 표면의 평균 높낮이의 폭이 감소함에도 불구하고 표면적/투영면적 비율이 약 3% 증가하였다.

열처리 및 열처리하지 않은 ZnO 박막을 RBS 기법으로 분석하여 비교하였다(Fig. 5). 200°C, 250 W에서 증착된 박막은 Zn/O의 비가 1.10이며, 이 박막을 수소와 질소 혼합가스의 환원 분위기에서 열처리할 경우, Zn/O의 조성비는 1.13로써 산소의 상대량이 감소하였다. 이는 환원 분위기에 기인하여 아래의 식과 상관되는 원자결합 즉 산소공공과 전자들이 발생하는 것으로 여겨진다.

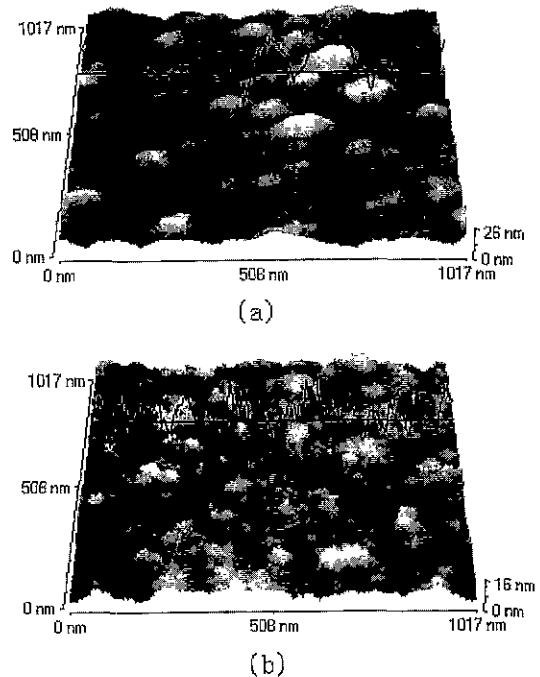
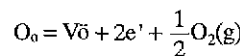


Fig. 4. Surface images of the films (a) AFM micrograph of as-prepared samples, (b) AFM micrograph of surface-sputtered samples. The samples were deposited at 200°C for 1 hour with a sputter power of 250 W, and then annealed at 500°C for 1 hour in N₂-H₂ reduction atmospheres.



따라서 수소와 질소 혼합가스의 환원 분위기에서

열처리한 시편의 전기 전도도는 전도대의 전자농도의 증가에 기인하여, Table 2에서 보이듯이, 열처리하지 않은 시편보다 전기전도도가 10^5 배 정도 증가한 것으로 여겨진다. 이에 대한 구체적인 실험적 관측은 다음 절에 언급하였다.

3-3. 산소흡착에 따른 전기적 특성

앞 절의 수소-질소 혼합가스의 환원 분위기하에서 증착후 열처리하여 제조된 $2\text{K}\Omega/\square$ 의 면저항을 갖는 ZnO 박막을, 일정한 온도범위(R.T.~ 300°C)에서 산소-질소 혼합가스 분위기($\text{O}_2/\text{N}_2=0\sim 100\%$) 하에서 30분 동안 유지한 후 박막의 전기적 특성을 살펴해보았다(Fig. 6). 150°C 이하의 온도에서는 ZnO 박막의 면저항 변화는 관찰할 수 없었으나, 이 이상의 온도에서 박막은 산소와 질소의 혼합비에 따라서 다른 면저항을 나타냈다. 열처리 온도 및 분위기에 따른 면저항의 변화를 보면, 180°C 이상에서 4가지 유형의 분위기에 따른 차이를 나타내며, 200°C 부근에서는 분위기의 산소 분율에 매우 민감함

을 알 수 있다.

특히, Fig. 4(b)에서 보인 50 W 인가전력 하에서 표면스퍼터된 시편들은 산소 분위기 하에서, 표면스퍼터 하지 않은 시편(Fig. 4a)에 비하여 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 온도범위에서 $\sim 10^2$ 배 정도의 높은 저항치를 나타냈다. 이는 표면스퍼터에 따른 표면적의 증가에 의하여 산소 흡착 및 시편 내로의 확산이 급속히 증가한 것에 기인한 것으로 여겨진다. 특정한 조건 하에서 행해지는 표면스퍼터는 박막의 표면적을 보다 넓게 하고, 따라서 가스 흡착성을 향상시키는 결과를 가져옴을 알 수 있다. 이러한 표면처리는 가스 센서 또는 반응촉매용 박막제조시 유익하게 응용될 수 있으리라 여겨진다.

면저항이 $2\text{K}\Omega/\square$ 인 반도체 박막이, 산소-질소 혼합가스 분위기 열처리시, 산소 분율에 따라 나타내는 전기전도도의 변화요인을 고찰하고자, 이들 가운데 4가지의 서로 다른 전도도를 나타내는 시편의 전하운반자 농도 및 이동도의 변화를 Hall 효과를 이용하여 측정하였다(Fig. 7). 전하운반자 농도

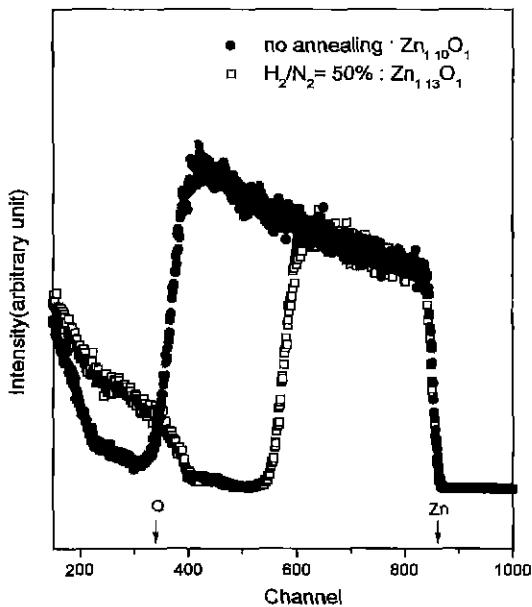


Fig. 5. RBS curves of the films. Circles represent the results from the samples deposited at 200°C for 1 hour with a sputter power of 250 W, while squares indicate those from the samples annealed, after having been deposited at the previous condition, at 500°C for 1 hour in $\text{H}_2\text{-N}_2$ reduction atmospheres.

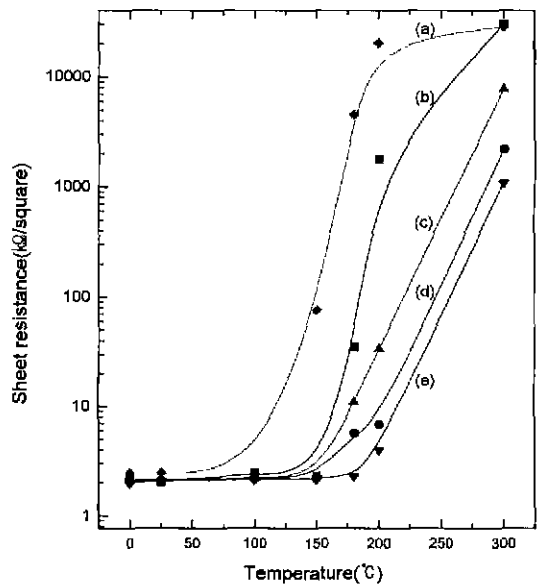


Fig. 6. Sheet resistances of the films. The films with a sheet resistance of about $2\text{ k}\Omega/\square$ were held in the temperature range from room temperature to 300°C for 0.5 hours in various oxygen-nitrogen mixture atmospheres; (a) $\text{O}_2=100\%$ (from surface sputtered samples), (b) $\text{O}_2=100\%$, (c) $\text{N}_2/\text{O}_2=50\%$, (d) $\text{N}_2/\text{O}_2=80\%$, (e) $\text{N}_2=100\%$.

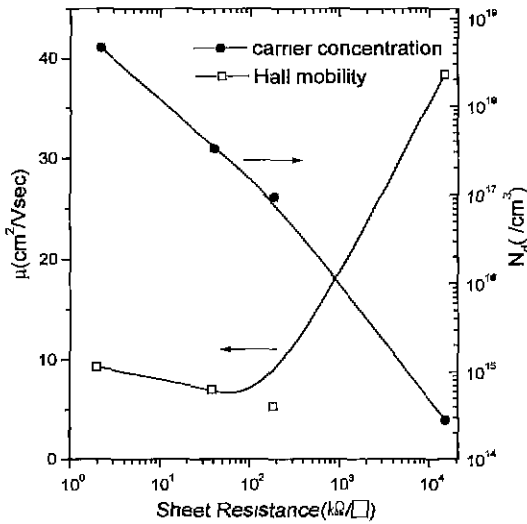


Fig. 7. Mobilities and concentrations of the charge carriers of the films with a sheet resistance range from 2 kΩ/□ to 15 MΩ/□.

는 면저항이 2 KΩ/□으로부터 15 MΩ/□까지 증가함에 따라 $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 으로부터 $2 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 까지 감소를 나타내며, 이동도는 $10 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 으로부터 $40 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 까지 비교적 작은 변화를 나타냈다. 이들 이동도는 반도체의 $\sim 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 또는 금속의 $\sim 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 에 비해 낮았다.^{16,17)} ZnO 박막의 전기 전도도는 열처리 온도 및 분위기에 따른 전하 운반자 농도의 변화에 의해 큰 영향을 받으며, 낮은 이동도로 인해 동일한 운반자 농도를 갖는 다른 반도체에 비해 낮게 나타남을 알 수 있다.

4. 결 론

본 실험에서 사용한 증착조건에서 준비된 다결정 ZnO 박막은 대체로 수 GΩ/□의 높은 면저항을 나타내었으며, 수소-질소 혼합가스의 환원분위기에서 열처리한 ZnO 박막의 면저항은 수 KΩ/□까지 감소하였다. 환원 분위기 열처리에 의해 ZnO 박막내의 산소공공 원자결함이 증가하였으며, 이로 인한 전하 운반자(전자)의 증가가 전기 전도도 증가의 주도적인 역할을 한 것으로 판단된다. 낮은 인가전압 하에서 박막 표면의 조적을 표면스퍼터하여 변화시켰으며, 특히 약 3%의 표면적 증가는 산소 분위기 하에서 산소흡착을 증가시켰으며, 분위기 열처리에

따른 전기적 특성 변화에 민감한 변화를 가져왔다. 증착 후 표면스퍼터에 의한 표면 형상의 제어는 ZnO 박막의 산소센서로서 효율성을 높이기 위하여 이용할 수 있는 유익한 공정으로 여겨진다.

수 KΩ/□의 면저항을 갖는 ZnO 박막은 200°C 부근에서 분위기의 산소 분율에 매우 민감하였다. 이때 산소의 표면흡착에 의한 전하 운반자 농도는 $10^{18}/\text{cm}^3$ 에서 $10^{15}/\text{cm}^3$ 까지 급격한 변화를 겪는데 비해, 이동도는 $10 \sim 40 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 정도로써 비교적 작은 변화를 보였다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 핵심전문 연구비(951-0100-001-2)와 96년도 인하대학교 학술연구조성비에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) C. M. Frans and Van De Pol, "Thin-Film ZnO-Properties and Applications", *Ceram. Bull.*, **69**, 1959 (1990).
- 2) H. Nanto, T. Minami, S. Shooji, and S. Takata, "Electrical and Optical Properties of Zinc Oxide Thin Films Prepared by rf Magnetron Sputtering for Transparent Electrode Applications", *J. Appl. Phys.*, **55**, 1029 (1984).
- 3) W. H. G. Horshthuis, "ZnO Processing for Integrated Optic Sensors", *Thin Solid Films*, **137**, 185 (1986).
- 4) R. Wang, L. L. H. King, and A. W. Sleight, "Highly Conducting Transparent Thin Films based on Zinc Oxide", *J. Mater. Res.*, **11**, 1659 (1996).
- 5) J. B. Webb, D. F. Williams and M. Buchanan, "Transparent and Highly Conductive Films of ZnO Prepared by rf Reactive Magnetron Sputtering", *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 640 (1981).
- 6) U. Lampe and J. Mullerm, "Thin Film Oxygen Sensors Made of Reactively Sputtered ZnO", *Sensors and Actuators*, **18**, 269 (1989).
- 7) T. I. Tansley and K. F. Neeley, "Adsorption, Desorption, and Conductivity of Sputtered Zinc Oxide Thin Films", *Thin Solid Films*, **121**, 95-107 (1984).

- 8) Matsushima, K. Abe, K. Kobayashi, and G. Okada, "Oxygen-sensing Properties of Sputtered ZnO Film Deposited on Sapphire under Ultraviolet Illumination", *J. Mater. Sci.*, **11**, 1389-1391 (1992).
- 9) M. Koudelka, "Performance Characteristics of a Planar Clark-Type Oxygen Sensor", *Sensors and Actuators*, **9**, 249 (1986).
- 10) N. Croitoru, A. Seidman, and K. Yassin, "Some Physical Properties of ZnO Sputtered Films", *Thin Solid Films*, **150**, 291-301 (1987).
- 11) J. B. Webb, D. F. Williams, and M. Buchanan, "Transparent and Highly Conductive Films of ZnO Prepared by rf Reactive Magnetron Sputtering", *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 640 (1981).
- 12) R. A. Swalin, "Thermodynamics of Solids", pp. 335-341, Wiley, 1962.
- 13) J. O. Barends, D. J. Leary, and A. G. Jordan, "Relationship between Deposition Conditions and Physical Properties of Sputtered ZnO", *J. Electrochem. Soc.: Solid-State Science and Technology*, **127**, 1636 (1980).
- 14) L. R. Doolittle, Ph.D. Thesis, Cornell University, 1987.
- 15) L. R. Doolittle, *Nucl. Instrum. Meth.*, **B15**, 227 (1986).
- 16) C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", 2nd ed., p.221, Wiley, 1996.
- 17) L. L. Hench and J. K. West, "Principles of Electronic Ceramics", pp. 111-116, Wiley, 1990.