

펄스형 진공 아크법에 의한 ZnO 박막의 상온합성 및 이의 전기적 특성에 미치는 산소분압비의 영향

신민근^{a*}, 변응선^b, 이성훈^b, 김도근^b, 전상조^c, 구본훈^a

^a창원대학교 나노·신소재공학부, ^b한국기계연구원 표면기술연구센터, ^c국방품질관리소 함정분소

Room-Temperature Deposition of ZnO Thin Film by Pulsed Vacuum Arc and Effect of Oxygen Gas Ratio on Its Electrical Properties

Min-Geun Shin^{a*}, Eungsun Byon^b, Sunghun Lee^b, Do-Geun Kim^b,
 Sang-Jo Jeon^c, Bon Heun Koo^a

^aChangwon National University, Sarim-Dong, Changwon 641-773, Korea

^bSurface Technology Research Center, Korea Institute of Machinery and Materials,
 Changwon 641-010, Korea

^cDepartment of Shipbuilding, Defense Quality Assurance Agency, Seoul 130-650, Korea

(Received 6 October 2005 ; accepted 21 October 2005)

Abstract

Highly c-axis oriented Zinc oxide (ZnO) films were successfully deposited at room temperature by oxygen ion-assisted pulsed filtered vacuum arc. The effect of oxygen gas ratio (O_2/O_2+Ar) on the preferred orientation, surface morphology and resistivity of the ZnO films were investigated. Highly crystalline ZnO films with (002) orientation were obtained at over 13% of oxygen gas ratio. Increasing oxygen gas ratio up to 80% was found to improve crystallinity of the films. From hall measurements, it was found that the film has n-type characteristic and carrier concentration and its mobility were closely related with oxygen gas ratio. Minimal resistivity of $3.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ was obtained in the range of 20% to 40% of oxygen gas ratio.

Keywords : ZnO film, Pulsed vacuum arc, Oxygen gas ratio, Electrical property, Room-temperature deposition

1. 서 론

ITO(Indium Tin Oxide) 박막은 높은 전기적 전도도와 기관과의 밀착성, 화학적 안정성, 광투과율 등의 특성이 우수하여 디스플레이용 투명 전도막으로 널리 사용되고 있다. 그러나 ITO의 원료자체가 고가라는 것이 큰 단점이므로, 비교적 가격이 저렴하며 동시에 전기·전자적 특성은 기존 ITO 박막과 유사한 대체물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁻⁴⁾.

ZnO(Zinc Oxide)는 아연층과 산소층이 교대로 위치하는 wurtzite 결정구조를 지닌 금속 산화물로서

밴드갭이 3.3 eV이고, 광학적으로 가시광선 영역내에서 80% 이상의 높은 투과율을 갖는다⁵⁾. 또한 제조원가가 ITO에 비해 월등히 저렴할 뿐만 아니라 내화학적, 열적안정성도 우수하여, ITO를 대체할 재료로 주목을 받고 있다³⁾.

ZnO 박막의 증착방법은 분무 열분해법, 졸-겔법, MO-CVD, reactive evaporation, 마그네트론 스퍼터링 및 pulsed laser deposition 등 다양한 방법이 사용되고 있다^{4,7)}. 가장 널리 사용되고 있는 스퍼터링은 스퍼터과정에서 발생하는 energetic 입자들의 기판충돌로 인한 손상발생 우려가 있으며, 분무 열분해 및 졸-겔 방법은 500°C 이상의 고온이 요구되므로 플라스틱 기관 등의 적용에 제한을 받는다²⁾. 하지만 펄스형 진공아크법(FVA: filtered vacuum arc)

*Corresponding author. E-mail : esbyon@kmail.kimm.re.kr

은 높은 이온화율과 더불어 강한 이온 에너지 (10~100 eV)를 가지고 있어 우수한 특성의 ZnO 박막을 저온 또는 상온에서 합성할 수 있는 장점을 가지고 있다^{8,9)}.

그러나 대부분의 FVA 연구결과들은 기판온도 (~450°C), 바이어스 및 Al 도핑량이 전기·전자, 광학적 특성에 미치는 영향에 대해서만 보고되었다^{7,10,11)}. 한편 David 등은 FVA법에 의해 합성한 ZnO 박막의 전기·광학적 특성 및 구조변화에 미치는 산소 background 가스압력의 영향에 대해 보고하였다¹²⁾. 이들의 보고에 의하면, 합성된 박막의 저항은 50~180 $\mu\Omega$ 범위였으며 특별한 산소 background 가스압력 의존성은 보이지 않았다.

하지만, 박막으로 증착된 ZnO는 결정의 성장환경에 따라 비저항이 $10^8 \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 변하는 전형적인 n-type 반도체이며, 이와 같은 전도특성은 Zn와 O의 비화학양론적 조성이나 결합 등에 의존하므로 이의 전기적 특성은 증착시의 분위기 산소압력에 의해 제어가 가능하다고 알려져 있다¹³⁾.

본 실험에서는 고 이온에너지를 부여하는 FVA법으로 ZnO 박막을 상온에서 증착하였다. 이때 분위기 가스내 산소 분압비를 변화시켜, ZnO 박막의 전기전도 특성에 미치는 산소분압비의 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

그림 1은 본 연구에서 ZnO 박막을 합성하기 위해 사용한 펄스형 진공 아크 장치의 모식도이다^{14,15)}. 음극은 99.99% 순도의 Zn 봉(직경 6.25 mm)을 사용하였으며, 양극은 내경 25 mm의 동관으로 구성되어 있다. 양극펄스 전원으로 부터 양극과 음극 사이에 아크전류가 인가됨과 동시에 촉발 펄스가 인가되면, 먼저 촉발전극과 음극 사이에 작은 아크를 형성한다. 즉 일시적으로 진공절연을 파괴하게 되어 전자의 흐름을 일으키게 된다. 이 과정이 심화되어 아크방전이 일어나고 양극과 음극 간 전류는 수백 A에 이르게 되며, 동시에 음극은 국부적 용융에 의해 급격한 증발 및 강력한 플라즈마 제트가 형성된다. 아크전류 펄스는 직육면체 형태로 진폭 400 A 펄스폭 350 μs 그리고 펄스 반복율은 3 pps 였다.

아크 스팟(spot)으로 부터 방출되는 플라즈마 제트는 이온화 되지 않은 거대입자의 방출을 수반하므로, 이를 전·자기적으로 제거하기 위하여, 그림 1에 나타낸 바와 같이 90° 각도의 개방형 전자석 필터를 부착하였으며, 이는 양극과 직렬로 연결되

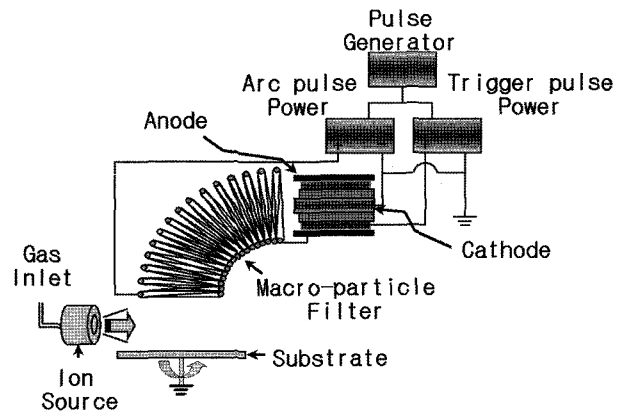


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus used in this study.

어, 별도의 부가 전원없이 아크전류로 구동되도록 구성되어 있다. 음극 표면의 아크 스팟으로부터 방출되는 Zn 플라즈마가 90° 전자석 필터 내부로 주입되면, 이온화된 Zn 이온과 전자들은 자장의 영향을 받아 필터를 따라 휘어지게 되나, 이온화되지 않은 거대입자들은 직선운동을 하게 되므로 플라즈마로부터 쉽게 제거되어, 완전히 이온화된 Zn 플라즈마가 산소와 반응하여 기판에 도달(필터 출구로부터 150 mm에 위치), ZnO 박막을 형성하게 된다.

반응챔버는 1.0×10^{-3} Pa 이하까지 cryogenic 펌프로 진공배기 되었으며 증착시의 압력은 9.8×10^{-2} Pa로 일정하게 유지한 상태에서, 실험조건에 따라 산소의 분압비를 변화시켰다. 본 실험에서는 Davis 등¹²⁾이 특별한 산소 background 가스압력 의존성은 보이지 않았다고 보고한데 주목하여, 단순히 산소를 background 가스로 공급하지 않고, 카프만형 이온소스를 사용하여 이온화된 산소이온을 공급하였다. 이때 이온화 가스로는 99.99% Ar을 그리고 반응가스로는 99.99% 산소를 분압비($\text{O}_2/\text{Ar}+\text{O}_2$: 3%~80%)에 따라 각각 이온소스에 공급하였다. 기판으로는 폴리싱된 유리와 Si wafer를 습식세정 후 질소가스로 송풍 건조하여 사용하였다.

박막의 두께는 surface profiler(Tencor사, TENCOR P-11)에 의해, 박막의 미세구조는 thinfilm collimator를 장착한 low angle XRD(Rigaku사, D/MAX 2200)를 이용하여 각각 측정하였다. 박막의 전기적 특성은 four-point probe, hall effect measurement system(ECOPIA사, HMS-3000)으로, 가시광 투과특성은 UV-VIS-NIR spectrophotometer(VARIAN사, Carry-5000)를 사용하여 측정하였고, AFM(Atomic force microscope) (Digital Instruments사, NanoScope IIIa)으로 표면 형상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

FVA법에 의한 ZnO 박막의 상온증착 가능성 및 이에 미치는 산소분압비의 영향을 알아보기 위하여, 산소분압비를 3%에서 80%로 변화시켜 가며 증착한 박막의 XRD 분석결과를 그림 2에 나타내었다. 이때 박막의 두께는 약 150 nm였다. 그림으로부터, 13% 이상의 산소 분압비에서 (002) 회절피크만이 관찰됨을 확인할 수 있었다. 이는 증착된 박막이 hexagonal wurtzite 결정구조를 가지며, 기판표면에 수직인 방향으로 결정 배향성을 갖고 있음을 의미한다. 하지만 매우 낮은 산소분압비(3%)에서는 30° 부근에서의 broad한 피크만 관찰될 뿐 ZnO 또는 금속상 Zn의 회절피크는 보이지 않았다. 따라서 낮은 산소분압비에서는 ZnO 형성에 필요한 산소이온의 수가 크게 부족하므로 비정질 Zn 박막이 증착된 것으로 판단된다. 산소분압의 비가 13% 이상으로 증가하면 (002) 면이 형성되기 시작하여 산소분압비 80%에서는 최대의 피크강도를 보이는데 이는 아크스팟으로부터 방출된 Zn 이온들이 보다 많은 산소이온과 반응할 기회를 가졌기 때문으로 보인다.

본 실험에서는 시편에 별도의 보조가열을 하지 않았으며, 시편홀더는 상온의 냉각수가 연속적으로 순환하며, 또한 펄스형 아크방전도 매우 낮은 펄스 duty비(펄스 on/off 비)를 가지기 때문에 증착 시 플라즈마에 의한 간접가열도 무시할 만한 수준이다. 이와 같이 상온에서 c-축 배향성이 우수한 ZnO 박막의 증착이 가능한 것은, 스퍼터링 등 다른 물리적 증착법에 비해 이온의 에너지 및 이온화율이 높

은^{15,16} 것에 기인한다. FVA에서 생성된 Zn 플라즈마의 속도는 약 10,300 m/s로 이의 동력학적 에너지는 약 36 eV에 해당된다¹⁷. 따라서 높은 에너지의 이온입사는 기판에 도달한 입자들의 이동도를 증가시켜 이들로 하여금 에너지적으로 가장 안정한 자리(ZnO의 경우 (002)면)로 이동할 수 있도록 하여 결정 배향성에 기여하게 된다. 이러한 충분한 동역학적 에너지의 공급은 높은 기판온도 (열적 에너지 공급)^{10,11}와 마찬가지로의 효과를 가져와 상온에서도 c-축 배향성이 우수한 ZnO 박막의 합성이 가능한 것으로 사료된다.

David¹², Xu¹⁸, Takikawa¹⁹, Gupta²⁰ 등은 (002) 회절피크 외에 미약한 (100) 및 (110) 피크의 관찰을 보고하였으나, Matsubara², Oh²¹, Wang²² 등은 단지 (002) 피크만을 보고하였다. 이는 후자의 증착 조건들이 높은 에너지 또는 충분한 기판온도 및 산소분압 등 위에서 설명한 에너지 조건이 충족되었기 때문에 가능하였다고 생각된다. David¹² 등은 산소 background 가스압력 의존성은 보이지 않았다고 보고한데 반해, 본 연구결과는 이와 상반된 결과를 보여주고 있다. 산소라디칼 보조 PLD법을 이용하여 ZnO:Al을 상온에서 증착한 Matsubara² 등은, 증착시 단순한 산소만 공급하였을 경우 박막은 다소 검은색을 띠었으나 산소라디칼을 공급하였을 경우 투명한 막을 얻었을 수 있었다고 보고하였다. 이들의 결과는 본 연구에서 사용한 산소이온빔 보조 FVA와 매우 유사한 것으로서, 이온 또는 라디칼 상태의 산소공급이 매우 중요한 역할을 함을 알 수 있다.

그림 3은 산소 분압비를 변화시켜 증착한 ZnO 박막의 비저항값을 나타낸 것이다. 산소분압비가 13%인 경우, $1.4 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 높은 값을 나타내었으나, 산소 분압비가 20%로 증가함에 따라 급격

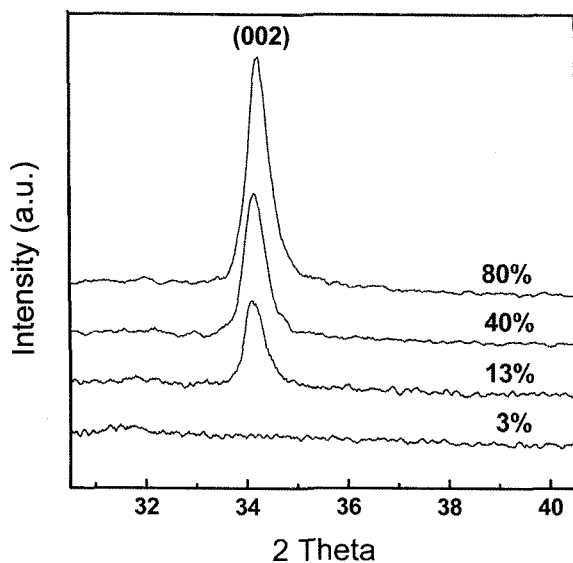


Fig. 2. XRD patterns of ZnO films deposited at various oxygen gas ratio.

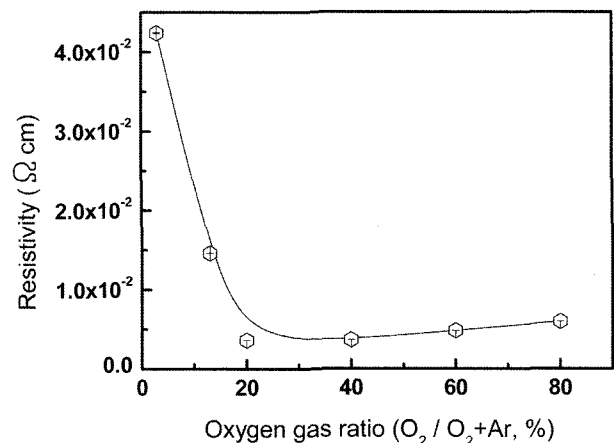


Fig. 3. Film resistivity of ZnO films deposited at various oxygen gas ratio.

한 감소를 보였고, 그 이상의 분압비에서는 최소값인 $3.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 에 도달한 후 약한 증가경향을 보였다. 이와 같은 전도특성은 Zn과 O의 비화학양론적 조성이나 결함 등에 의존함을 유추할 수 있다. 투명 전도막에서 중요한 인자중 하나인 가시광 영역의 투과율을 측정된 결과(그림은 생략하였음), 최대 가시광의 투과율은 약 90%로 대체적으로 투명 전도막으로의 응용 특성에 적절한 수치를 보였다. 산소 분압비 3%에서 20%까지 가시광 투과율의 향상이 보이고 그 이상의 산소분압비 조건에서는 큰 차이가 나타나지 않았다.

ZnO 박막의 전도특성을 확인하기 위하여, hall 계수 및 이동도 측정을 통해 전도특성 변화를 관찰하였다. 그림 4는 산소 분압비를 달리하여 증착한 ZnO 박막의 캐리어 농도 및 이동도를 보여주고 있다. 측정된 ZnO 박막의 주된 캐리어는 n-type으로 나타났고 산소 분압이 증가할수록 캐리어 농도는 감소를 하였으나 이동도는 증가하였다. 최대 캐리어 농도는 산소분압비 13%에서 $1.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 였으며, 최대 캐리어 이동도는 산소분압비 60~80%일 때 $16 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 였다. 산소 분압비를 증가시킬 때 분압비가 낮은 영역에서의 캐리어 농도의 증가는 산소공공의 증가와 연관되어 자유전자의 증가를 수반하게 되며, 산소분압비가 높은 영역에서의 이동도 증가는 결정성 향상과 자유전자의 이동을 방해 또는 산란하는 입계의 감소와 관련이 있다고 판단된다.

먼저 ZnO는 결정 성장시 원자의 비율이 1:1인 화학양론적인 구조에서 벗어나 비화학양론 구조를 가지고 성장하는데, 이 때문에 Zn_{1+x}O 형태의 Zn 침입형(Zn_i^+)과 ZnO_{1-x} 형태의 산소공공(V_o^{\cdot})와 같은 결정결함을 내부에 포함하고 있다. 이러한 결정결함들은 이온화 되었을 경우 전기전도도에 기여하게

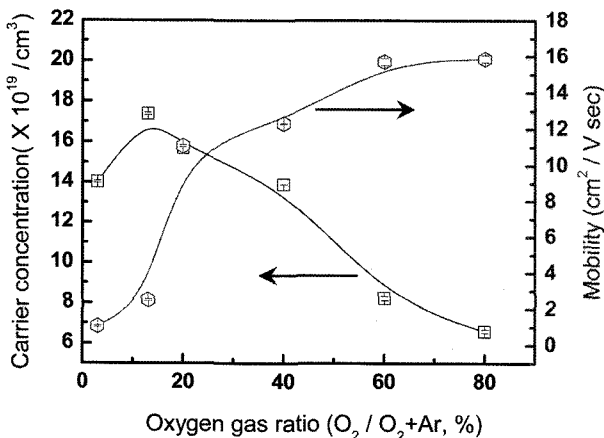


Fig. 4. Carrier concentration and hall mobility of ZnO films as a function of oxygen gas ratio.

된다. 그림 4에서 알 수 있듯이 본 연구에서 증착한 박막의 주된 전도기구는 산소공공에 의한 것이었다. 산소공공(V_o^{\cdot})의 경우 그 자체로는 중성이지만 그 주위에 두 개의 전자가 trap되어 있다. 이 trap된 전자는 $\text{V}_o^{\cdot} = \text{V}_o^{\cdot} + e^-$ 와 $\text{V}_o^{\cdot} = \text{V}_o^{\cdot} + e^-$ 반응에 의해 자유전자로 여기되며 전도성에 기여하게 된다. Ziegler에 의하면 침입형 원자의 형성 엔탈피가 8 eV 인데 반하여 산소공공의 형성 엔탈피는 1.58 eV로서, 후자의 경우가 훨씬 생성되기 쉽고 이로 인해 주된 donor는 산소공공이라고 밝힌 바 있다²³. 따라서 본 연구에서 합성한 ZnO 박막의 전기전도도는 주로 산소결핍에 의한 공공이 주된 전도기구라 사료된다. 결과적으로 전기저항은 높은 캐리어 농도와 상대적으로 적정한 이동도를 갖는 즉 산소공공이 많고 어느 정도 결정성이 향상되는 산소분압비 20%, 40%에서 가장 낮은 값을 보였으며 그 값은 $3.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 였다. 이 값은 기존 ITO에 비하면 아주 높은 값이나, 상온에서 도핑없이 얻은 것임을 고려할 때 매우 고무적인 결과라 할 수 있다. 이 박막에 수소 및 Al 도핑에 관한 연구를 계속 수행할 예정이다.

산소 분압비의 변화에 따른 ZnO 박막 표면의 형상 변화를 AFM을 통해 관찰하였으며, 이를 그림 5에 나타내었다. 산소 분압비 증가에 따라 ZnO 박막의 표면에 나타난 결정립들이 점점 성장하는 것을 볼 수 있다. 결정성 증가에 따른 결정립의 크기 변화는 캐리어의 입계산란 효과를 감소시켜 주므로 캐리어의 이동도 변화에 긍정적인 효과를 준다는 결과가 보고되고 있고²⁴, 본 실험 또한 그 결과와 잘 일치하는 것으로 생각되어진다.

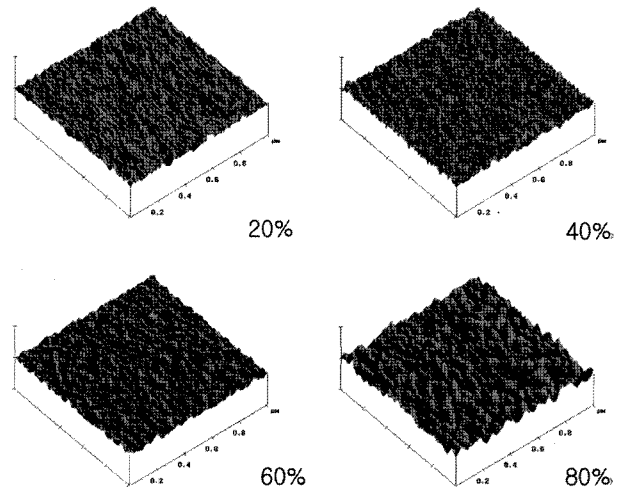


Fig. 5. AFM images of ZnO films deposited at various oxygen gas ratio.

4. 결 론

본 연구에서는 펄스형 진공아크의 높은 이온에너지와 산소이온 보조를 통해 c-축 배향성이 우수한 ZnO 박막을 상온에서 증착하였다. 또한 보조 이온빔의 산소 분압비를 변화시켜, ZnO 박막의 구조, 전기전도 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

증착된 박막은 산소 분압비의 비가 13% 이상으로 증가할 때 (002) 면이 형성되기 시작하여 80%에서는 최대의 c-축 배향성을 보였다. Hall 계수 측정결과, 캐리어 농도는 산소 분압비 증가에 따라 감소하였으나 이동도는 증가하였는데, 상대적으로 높은 캐리어 농도와 적절한 이동도를 가진 20%, 40% 조건에서 낮은 저항값을 나타내었으며 그 값은 $3.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 였다. 산소분압 증가에 따른 결정성 향상의 결과로 입자크기 또한 증가하였다. 전체적인 광 투과율은 90% 내외로 투명전도막 응용에 적절한 값이라 판단된다.

참고문헌

1. T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, *Thin Solid Films*, 445 (2003) 268.
2. K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, S. Niki, *Thin Solid Films*, 422 (2002) 176.
3. C.-H. Lee, S.-I. Kim, *J. Korean Ceramic Soc.*, 41(2) (2004) 102.
4. J. Hinze, K. Ellmer, *J. Appl. Phys.*, 88(5) (2000) 2443.
5. D. R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (1999) 485.
6. J. H. Choi, H. Tabata, T. Kawai, *J. Cryst. Growth*, 226 (2001) 493.
7. X. L. Xu, S. P. Lau, B. K. Tay, *Thin Solid Films*, 398-399 (2001) 244.
8. J. J. Cuomo, *J. Appl. Phys.* 70(3) (1991) 1706.
9. P. K. Song, Y. Shigesato, I. Yasui, C. W. Ow-Yang, D. C. Paine, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37(4A) (1998) 1870.
10. K. Y. Tse, H. H. Hng, S. P. Lau, Y. G. Wang, S. F. Yu, *Ceramics International*, 30 (2004) 1669.
11. H. W. Lee, S. P. Lau, Y. G. Wang, K. Y. Tse, H. H. Hng, B. K. Tay, *J. Cryst. Growth*, 268 (2004) 596.
12. T. David, S. Goldsmith, R. L. Boxman, *Thin Solid Films*, 61 (2004) 447.
13. H. Nanto, T. Minami, *J. Appl. Phys.*, 55(4) (1983) 1029.
14. R. A. MacGill, M. R. Dickinson, A. Anders, O. R. Monteiro, I. G. Brown, *Rev. Sci. Instrum.*, 69 (1998) 801.
15. 김도윤, 경북대학교 대학원 물리학과 박사학위 논문 (2004).
16. 김종국, 서울대학교 대학원 원자핵공학과 박사학위 논문 (2000).
17. A. Anders, G. Y. Yushkov, *J. Appl. Phys.*, 91 (2002) 4824.
18. X. L. Xu, S. P. Lau, J. S. Chen, G. Y. Chen, B. K. Lay, *J. Cryst. Growth*, 223 (2001) 201.
19. H. Takikawa, K. Kimura, R. Miyano, T. Sakakibara, *Thin Solid Films*, 74 (2000) 377.
20. V. Gupta, A. Mansingh, *J. Appl. Phys.*, 80 (1996) 1063.
21. B.-Y. Oh, M.-C. Jeong, W. Lee, J.-M. Myoung, *J. Cryst. Growth*, 274 (2005) 453.
22. Y. G. Wang, S. P. Lau, H. W. Lee, S. F. Yu, B. K. Tay, X. H. Zhang, K. Y. Tse, H. H. Hng, *J. Appl. Phys.*, 94(3) (2003) 1597.
23. E. Ziegler, A. Heirich, H. Oppermann, G. Stover, *Phys. Stat. Sol.*, (a) 66 (1981) 635.
24. H.-C. Lee, O. O. Park, *Vacuum*, 75 (2004) 275.