



ZnO 박막의 전기적 구조적 특성에 미치는 수소 분압비의 영향

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

^a한국기계연구원 표면기술연구센터, ^b창원대학교 전자재료실험실, ^c국방기술품질원 부산센터

Effect of Hydrogen Partial Pressure Ratio on Electrical and Structural Properties of ZnO Thin Film

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

^aSurface Engineering Research Center, Korea Institute of Machinery and Materials,
Changwon 641-010 Korea

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

^cBusan Center, Defense Agency for Technology and Quality, Seoul 130-650 Korea

(Received November 2 2006 ; accepted December 14 2006)

Abstract

Effect of hydrogen partial pressure ratio on the structural and electrical properties of highly c-axis oriented ZnO films deposited by oxygen ion-assisted pulsed filtered vacuum arc at a room temperature was investigated. The hydrogen partial pressure ratio were 1.4%~9.8% at 40% oxygen pressure ratio. The conductivity of ZnO:H films was increased from 1.4% up to 4.2% due to relatively high carrier mobility caused by improvement of crystallinity. While the conductivity of ZnO:H films were decreased over than 4.2% and (0002) orientation was also deteriorated. The lowest resistivity of ZnO:H films was $2.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ at 4.2% of hydrogen pressure ratio. Transmittance of ZnO:H films in visible range was 85% which is lower than that of undoped ZnO films because of declined preferred orientation.

Keywords : Electrical property, Structure, ZnO thin film, Vacuum arc, Hydrogen effect, Low temperature deposition

1. 서 론

현재 투명전극으로 가장 많이 알려져 있고 상용화되고 있는 ITO(indium tin oxide: $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)는 전도성이 우수하고 동시에 투과율도 가시광선 영역에서 80% 이상으로 그 전기적, 광학적 특성이 우수한 장점이 있다¹⁾. 하지만 전체 소자를 제작하는 데 있어서 반드시 거치게 되는 수소 플라즈마 처리 공정에서 투명전극 표면이 In이나 Sn 금속표면으로 환원됨으로써 전기-광학적 특성이 현저히 저하되게 된다. 또한 In과 같은 고가의 원소를 사용하기 때문에 생산 단가가 높다는 단점도 있다. 이에 반해

서 ZnO 박막은 가격이 저렴하고 환원성 분위기에서 화학적 안정성이 우수하며 고온에서의 열적 안정성 및 독성이 없는 원소로 구성되어 있기 때문에, ITO를 대체할 수 있는 새로운 투명전극으로서 각광을 받고 있다²⁾.

ZnO를 박막을 증착하는 방법으로는 전자빔증착, 화학기상증착, 스퍼터링법, pulsed laser deposition 등 다양한 방법이 사용되고 있다³⁻⁶⁾. 가장 널리 사용되고 있는 스퍼터링법은 스퍼터링 과정에서 발생하는 높은 에너지를 가지는 입자들의 기관충돌로 인한 손상 발생 우려가 있으며, 분무 열분해 및 졸-겔 방법은 500°C 이상의 고온이 요구되므로 플라스틱 기관 등의 적용에 제한을 받는다⁷⁾. 하지만 펄스형 진공 아크법(FVA: filtered vacuum arc)은 높

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

은 이온화율과 더불어 높은 이온 에너지(10~100 eV)를 가지고 있어 우수한 특성의 ZnO 박막을 저온 또는 상온에서 합성할 수 있는 장점을 가지고 있다⁸⁻¹⁰.

ZnO 투명전극의 전기적, 광학적 특성을 동시에 향상시키기 위해서는 박막 내 전자의 농도를 비축퇴(degenerate) 상태에서 증가시키고, 자유전자를 산란(scattering)시키는 역할을 하는 결정립계(grain boundary)의 밀도를 감소시켜 주는 것이 필요하다¹¹. 이를 위하여 공정변수를 조절해서 박막 내 도너(donor)로 작용할 수 있는 산소 공공의 농도를 증가시키거나, 외부에서 IIIB족 원소(B, Al, Ga, In) 등을 도핑(doping) 하여 IIB족인 Zn을 치환하여 운반자(carrier)의 농도를 증가시키는 방법이 주로 연구되고 있다. 하지만 이 두 가지 변수가 종속적으로 변하는 경우가 많이 있기 때문에 이를 독립적으로 제어하는 것이 중요하다.

이 두 가지의 변수를 독립적으로 제어하기 위한 방법 중 최근 연구가 되고 있는 것은 ZnO 박막 내 수소 첨가이다. Addonizio와 Privato¹²는 마그네트론 스퍼터링법으로 Al 도핑된 ZnO 박막을 제작함에 있어서 공정 중 적은 량의 수소 가스 첨가가 Al의 도핑 효과를 증대시켜 박막의 전도도가 증가하였다고 발표하였다. Ruske 등¹³은 H₂가 첨가된 Al 도핑된 ZnO 박막을 DC 반응성 마그네트론 스퍼터링법으로 증착할 때 수소 이온이 격자 내에 침입형 자리를 차지하여 결과적으로 전자 농도의 향상 효과를 가져왔다고 발표하였다. 또한 Keshmiri와 Rokn-Abadi¹⁴도 도핑되지 않은 ZnO 박막을 수소 플라즈마가 인가된 진공 증발법으로 증착할 때 O-H 'dangling bonds'가 결정 내 전자 이동도의 향상을 가져와 결과적으로 전기 전도도 향상을 가져왔다고 발표하였다. 이외에도 많은 연구 결과들이 수소 첨가에 따른 전기전도도 증가효과에 대해 보고하고 있지만 박막 내 수소의 역할과 효과에 대해서는 아직도 논의거리가 되고 있는 실정이다¹²⁻¹⁴.

본 연구에서는 ZnO 박막을 합성할 때 수소 가스 분압비를 달리하여, 공정 가스 중 수소가 도핑되지 않은 ZnO 박막에서 어떠한 효과를 나타내 보이는지를 검토하고, ZnO 박막 내 수소의 역할에 대해 고찰하였다.

2. 실험방법

ZnO 박막을 합성하기 위해 박막을 형성하는 입자에 10~100 eV의 고 에너지를 가하는 방법인 펄스형 진공 아크법을 통하여 150 nm 두께의 ZnO 박

막을 형성하였다. 실험에 사용된 장치 및 합성 조건은 저자들의 이전 논문에 상세히 보고하였다¹⁰.

반응 챔버는 1.0×10^{-3} Pa 이하까지 고진공 펌프로 진공 배기 되었으며 증착시의 압력은 9.8×10^{-2} Pa로 일정하게 유지한 상태에서, 반응 가스 중 수소 분압비(H₂/Ar+H₂+O₂)를 1.4%~9.8%로 변화시켜 실험하였다. 이때 산소는 분압비 40%로 일정하게 공급하였다. 본 실험에서는 반응 가스로 이용한 산소와 수소가 ZnO 박막 형성시 이온화된 Zn 금속 이온과 반응성을 높이기 위해, 카프만형 이온 소스를 사용하여 이온화된 형태로 기판에 공급하였다. 이때 이온화 가스로는 99.99% Ar을 그리고 반응 가스로는 99.99%의 산소 및 수소를 분압비에 따라 각각 이온 소스에 공급하였다. 기판으로는 연마된 유리를 습식 세정 후 질소 가스로 송풍 건조하여 사용하였다.

박막의 두께는 수직 분해능 0.1 nm의 스캐너를 장착한 알파스텝(Tencor사, TENCOR P-11)에 의해, 박막의 미세 구조는 thinfilm collimator를 장착한 저각 XRD(Rigaku사, D/MAX 2200)를 이용하여 각각 측정하였다. 박막의 전기적 특성은 4점 전기전도도 측정기(four-point probe) 및 홀 효과 측정기(hall effect measurement system, ECOPIA사, HMS-3000)로, 가시광 투과 특성은 UV-VIS-NIR 분광광도계(VARIAN사, Carry-5000)를 사용하여 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전기적 특성

반응 가스 중 수소 가스의 분압비를 달리하여 증착한 ZnO 박막의 전기 저항 변화를 조사한 결과를 그림 1에 나타내었다. 수소 분압비 0%의 $3.65 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 에서부터 수소 분압비 4.2%의 $2.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 까지는 전기저항이 감소하다가 이후 9.8%까지 초기 값인 $3.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 회복되는 경향을 보이고 있다. 이는 수소의 첨가가 박막 내에 결정구조 변화를 일으켰음을 암시하는 것으로서, 이에 대한 전도 특성을 확인하기 위해 전자 농도와 전자 이동도의 관계를 Hall 계수 측정을 통해 조사하였다.

그림 2는 공정시 수소 분압비 증가에 따른 전자 농도와 전자 이동도의 변화를 나타낸 그래프이다. 측정된 박막의 주된 운반자는 수소 미 첨가 때와 마찬가지로 n-형으로 나타났다. 농도는 수소 분압비 증가에 따라 다소 증가하다가 수소 분압비 5.8%에서 $9 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 의 값으로 가장 낮은 값을 나타내

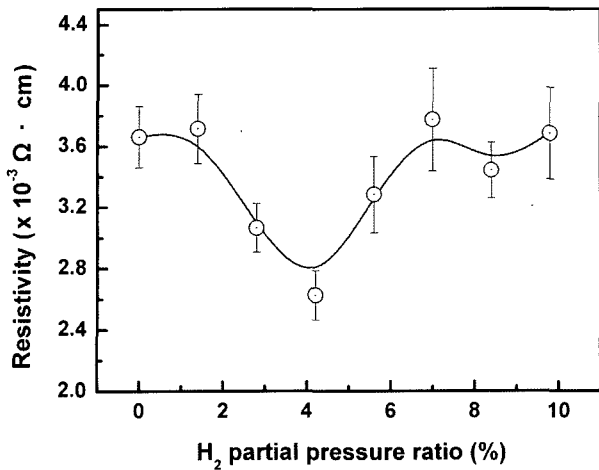


Fig. 1. Film resistivity of ZnO films deposited at various hydrogen partial pressure ratios.

있으며, 수소 첨가량이 더욱 증가하면 전자농도는 다시 증가하여 수소분압비 9.8%에서 $1.4 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 개에 도달하고 있다. 이와는 반대로 전자 이동도의 경우 수소 미첨가시 낮은 상태를 보이다가, 수소 분압비 4.2%에서 최대값을 나타내고 다시 감소하여 높은 수소 분압비에서는 낮은 이동도 값을 나타내고 있다. 전기 전도도에 미치는 요인을 전자 농도 증가와 전자 이동도 향상의 두 가지로 생각해 볼 때, 수소 분압비 4.2%에서 전자 농도가 다소 낮았음에도 오히려 전기 전도도가 우수했던 것은, 전자 농도의 감소 폭 보다 전자 이동도의 향상이 더욱 컸기 때문이라고 생각되어진다.

Chen 등¹⁵⁾은 rf 마그네트론 스퍼터링법으로 ZnO 박막을 만들 때 수소 첨가량의 증가에 따라 지속적인 전자 농도의 증가를 보였는데, 그에 따른 전자 이동도는 일정 수치까지는 전자농도 증가와 같은 양상으로 이동도의 향상을 보이다가 그 이후에는

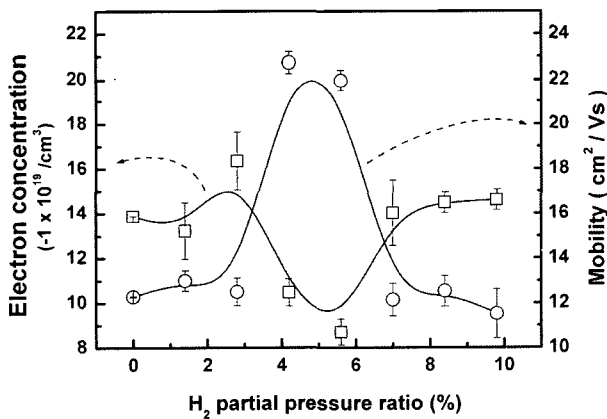


Fig. 2. Electron concentration and hall mobility of ZnO films as a function of hydrogen partial pressure ratio.

전자의 증가로 인한 산란 효과로 이동도가 다시 감소했다고 밝혔다. 본 실험에서는 그림 2에 나타낸 바와 같이 지속적인 전자 농도의 증가가 일어나지 않았고 오히려 감소하는 경향을 보였으므로 보다 다른 해석이 필요할 것으로 보인다.

한편 Keshmiri와 Rokn-Abadi¹⁴⁾는 진공 아크법으로 ZnO 박막을 합성하는데 있어서 수소플라즈마 처리 시간에 따른 효과를 살펴보았는데, 그 결과 수소 플라즈마의 처리 시간 증가에 따라 전자 농도의 증가는 살펴 볼 수 없었고 단지 결함 보상 효과에 따른 전자 이동도의 향상만 관찰되었다고 하였다. 본 실험에서의 ZnO 박막은 완전한 화학양론적 조성이 아닌 분압비 40%의 과잉 산소 분위기에서 합성하였으므로 산소 공공의 존재가 확실시 되는 조건임을 감안할 때, 본 실험에서도 수소 첨가에 따라 결함으로 작용하는 산소 공공의 농도가 감소 할 것으로 판단된다. 일정 수소 첨가량까지는 결함의 보상효과에 의해 산소 공공이 없어지게 되어 그림 2와 같이 전자 농도의 감소와 이동도의 향상을 가져오게 된다. 하지만 수소 첨가량이 이보다 더 크게 되면 결함 보상 수준을 넘어서 수소가 침입형 원소로 자리하게 되고 이에 따라 전자 농도의 증가나 결정구조의 변화 등이 일어났다고 보여진다.

3.2 구조적 특성

공정 가스 중 수소 가스의 분압비를 0%에서 9.8% 까지 증가시킴에 따른 박막의 결정성 변화를 조사한 결과를 그림 3에 나타내었다. (0002) 면 외에 크기는 작지만 (1000), (1100), (1003) 면 등이 나타나

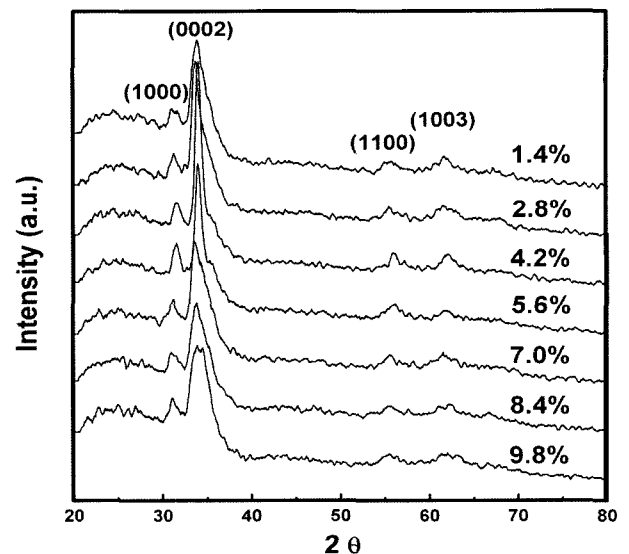


Fig. 3. XRD patterns of ZnO films deposited at various hydrogen partial pressure ratios.

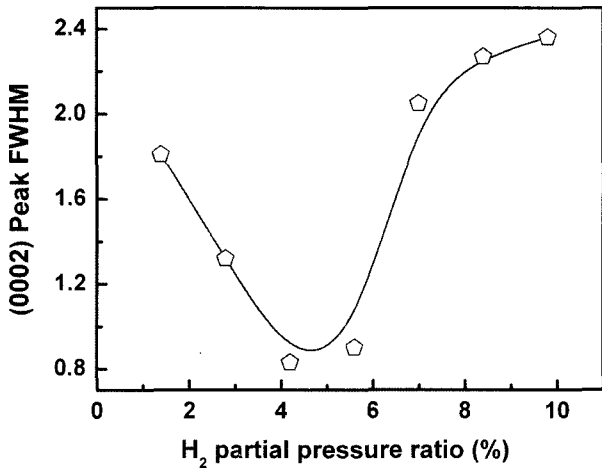


Fig. 4. Variation of FWHM of (0002) peak as a function of oxygen to hydrogen partial pressure ratios.

단결정만은 아니라는 사실을 알 수 있다. 하지만 (0002) 면의 주 피크는 뚜렷이 나타나 우수한 c-축 배향성을 가지고 있고, 수소 분압비 증가에 따라 (0002)면의 피크 강도가 증가하고 있음을 볼 수 있다. 수소 분압비에 따른 결정성의 변화를 나타내기 위하여 ZnO 박막의 수직 배향성 척도인 (0002) 면 피크의 FWHM(full width at half maximum)을 측정하여 그림 4에 나타내었다. 수소첨가량이 0%에서 4.2%까지 증가함에 따라 (0002) 피크의 FWHM이 점점 줄어들고 있는 것이 잘 나타나고 있다. 4.2% 이상의 수소 분압비에서는 다시 (0002) 피크의 FWHM이 커져 결정성이 다소 나빠지는 것을 알 수 있다. 이는 앞서 예측한 바대로 수소 분압비가 4.2%로 증가함에 따라 수소의 결함 보상 효과에 의해 산소 공공의 수가 감소하는 것으로 판단된다. 그리고 수소 분압비 4.2% 이상의 조건에서는 첨가되는 수소가 침입형원자 형태로 결정 격자 내에 자리 잡아 격자간 스트레인을 유발하므로써 (0002) 면의 결정성을 저해 하는 것으로 보여진다. 이 가설은 4.2% 이상의 수소 분압비에서 FWHM 값이 증가하는 것과 잘 일치한다.

3.3 광학적 특성

그림 5는 수소 분압비의 변화에 따른 가시광 영역의 투과율을 나타낸 그래프이다. 전체적으로 85%에 가까운 투과율을 보이나 수소 분압비의 변화에 따라 광투과율의 커다란 변화는 관찰되지 않았다. 하지만 사람 눈에 민감한 파장인 550 nm의 투과율을 기준으로 비교하여 보면 결정성이 다소 우수했던 수소 분압비 4.2%, 5.6%의 시편의 투과율이 다른 조건에 비해 비교적 높은 값을 가지고 있음을 볼 수 있다.

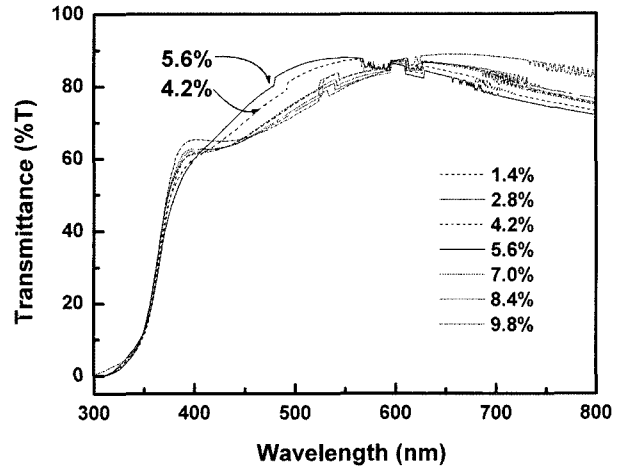


Fig. 5. Transmittance at visible wavelength at different oxygen to hydrogen partial pressure ratios.

4. 결 론

펄스형 진공 아크법과 산소이온 보조 증착을 통해 c-축 배향성이 우수한 ZnO 박막을 상온에서 증착하고, 공정 가스중 수소 분압비를 변화시켜 박막의 구조, 전기전도 특성에 미치는 영향을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

일정 산소 분압에서 수소 분압비 1.4%까지는 전기저항의 변화는 나타나지 않았으나 그 이상의 조건에서는 저항이 감소하였고 분압비 4.2%에서 가장 낮은 저항을 나타내었다. Hall 계수 측정결과 전자 농도의 증가 현상은 보이지 않았고, 수소 분압비 4.2%에서의 우수한 c-축 배향성에 의한 전자 이동도의 비약적 향상만 나타났는데, 이때의 저항은 $2.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 였다. 하지만 분압비 4.2% 이상의 수소첨가 조건에서는 저항은 다시 증가하였고 이는 결정성의 저하에 따른 전자 이동도의 감소 영향으로 판단된다. 제작된 박막의 가시광 영역 내 투과율은 85% 부근으로 수소 첨가 전보다 다소 낮아졌는데 그것은 결정성장 방향성 저하 때문으로 판단된다.

참고문헌

1. D. R. Clarke, J. Am. Ceram. Soc., 82 (1999) 485.
2. C.-H. Lee, S.-I. Kim, J. Kor. Ceramic Soc., 41 (2004) 102.
3. J. Hinze, K. Ellmer, J. Appl. Phys., 88 (2000) 2443.
4. D. R. Clarke, J. Am. Ceram. Soc., 82 (1999) 485.
5. J. H. Choi, H. Tabata, T. Kawai, J. Cryst. Growth 226 (2001) 493.
6. X. L. Xu, S. P. Lau, B. K. Tay, Thin Solid Films 398-399 (2001) 244.

7. K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, S. Niki, *Thin Solid Films* 422 (2002) 176.
8. J. J. Cuomo, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 1706.
9. P. K. Song, Y. Shigesato, I. Yasui, C. W. Ow-Yang, D. C. Paine, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37 (1998) 1870.
10. M. G. Shin, E. Byon, S. Lee, D.-G. Kim, S. J. Jeon, B. H. Koo, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 38 (2005) 193.
11. H. Nanto, T. Minami, *J. Appl. Phys.* 55 (1983) 1029.
12. M. L. Addonizio, C. Privato, *Thin solid films* 349 (1999) 93.
13. F. Ruske, V. Sittinger, R. Rix, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2005) 236.
14. S. H. Keshmiri, M. Rezaee Rokn-Abadi, *Thin Solid Films*, 382 (2001) 230.
15. L.Y. Chen, W. H., Wang, J. J., Hong, F. C. N., Su, Y. K., *Applied Physics Letters*, 85 (2004) 5628.