

산소분압비에 따른 ZnO 박막의 성장특성

강만일^a, 김문원^a, 김용기^a, 류지욱^{a*}, 장한오^b

^a공주대학교 물리학과, 공주 314-701

^b(주)알티에스, 성남 462-723

(2008년 3월 31일 받음)

산소분압비에 따른 ZnO 박막의 성장특성을 알아보기 위해 RF 스퍼터링 시스템을 이용하여 0%~30%의 산소분압비로 박막을 제작하였다. 위상변조방식의 분광타원계를 이용하여 1.5~3.8eV 범위에 걸쳐 타원상수를 측정하였고, TL 분산관계식을 이용하여 최적맞춤한 결과 박막과 표면기질기층의 두께, void 비율을 알 수 있었고, ZnO 알갱이의 크기는 산소분압비의 증가에 따라 그 크기가 작아짐을 알 수 있었다. 산소분압비에 따른 ZnO 박막의 밴드 갭은 산소유입량의 증가에 따라 증가하여 ZnO 박막의 광흡수 특성이 산소분압비에 크게 의존함을 알았고, 산소분압비의 증가는 결정의 불완전성을 증가시키는 것으로 나타났다.

주제어 : ZnO, 분광타원법, RF 스퍼터링, Tauc-Lorentz

I. 서론

ZnO는 화학적 기계적 안정성이 높고, 가격이 비교적 저렴할 뿐만 아니라 투명 전도체이기 때문에 투명 전도 산화물(transparent conductive oxide; TCO)로 쓰이고 있는 ITO(indium tin oxide)나 SnO₂를 대체할 물질로 주목받고 있다[1]. ZnO는 wurtzite 결정구조를 가지고 있으며, 상온에서 3.37eV의 직접 전이 밴드 갭을 갖는 II-VI족 화합물 반도체이다. 또한 ZnO는 가시광 영역에서의 투과성이 좋으며, 높은 굴절률, 큰 압전상수 및 비선형 전기광학 계수를 가지고 있어 Piezoelectric transducer, 집적화된 광도파로, 산화 또는 환원 가스검출센서, 발광 다이오드와 태양전지의 투명 전도막 등 그 이용 범위가 매우 다양하다 [2,3]. 또한 표면 탄성파(surface acoustic wave, SAW)를 이용한 대역투과필터, 공진기, 콘볼버(convolver)등의 통신기기용 필터와 신호처리소자 및 태양 전지용 투명 전극에 가장 활발히 연구되는 재료 중의 하나이다[4-7].

ZnO 박막의 제조방법으로는 대표적인 것이 스퍼터링(sputtering)법과 CVD(chemical vapor deposition)법이다. 이중 스퍼터링법은 상압 CVD법에 비해 증착 온도가 낮고, 타겟의 조성과 박막의 조성이 거의 일치한다는 장점 때문에 c축 배향성을 갖는 ZnO 박막의 제작에 사용되고 있다[8-10].

본 연구에서는 산소분압비에 따른 ZnO 박막의 성장 특성 및 성장에 따른 광학적 특성의 변화를 조사하기 위해 RF 스퍼터링 방법으로 ZnO 박막을 제작하였다. 제작된 박막은 위상변조방식의 분광타원계[11,12]를 이용하여 박막의 두께, 표면거칠기 및 광학적 특성을 조사하였고, 그 결과에 대해 논의하였다.

II. 실험 방법

2.1 시료의 제작

시료의 제작에 사용된 스퍼터링 장치는 RF 마크네트론 스퍼터링 시스템(태백진공)으로 진공을 형성하고 유지시키는 진공 시스템과 타겟, RF 전원공급장치, 기관홀더, 가스 주입장치, 온도조절장치로 구성되어 있다.

RF 스퍼터링 시스템으로 ZnO 박막의 제작을 위해 5.0×10⁻⁶torr 이하까지 초기 진공상태를 만든 다음 Ar 기체를 30sccm 유속으로 반응실 내로 주입시키면서 기체압이 약 1×10⁻²torr가 되도록 하였고, 100W의 RF 파워를 공급하여 플라즈마를 발생시켰다. 상온에서 Ar 기체 유입량을 동일하게 한 상태에서 0%, 10%, 20%, 30%의 산소 분압

* [전자우편] jwryu@kongju.ac.kr

Table 1. Sputtering condition of samples

Target Size	4.0" ZnO disk
Base Pressure	$< 5.0 \times 10^{-6}$ torr
Total Gas Pressure	$\sim 1.0 \times 10^{-2}$ torr
Anode-Cathode Spacing	10cm
Working Gas	Argon(99.999%)
Reactive Gas	Oxygen(99.999%)
O ₂ Partial Pressure Ratio	0%, 10%, 20%, 30%
Substrate Temperature	Room Temperature
RF Power	100W
Deposition Time	30min, 120min
Substrate	Glass

비로 1.8cm×1.8cm 크기의 유리기판에 ZnO 박막을 제작하였다. Table 1에 시료의 스퍼터링 조건을 나타내었다.

2.2 측정 및 분석

제작된 시료의 타원상수 측정에 이용된 타원계(spec-troscopic ellipsometer, Jobin-Yvon UVISSEL)는 광탄성 변조기(photoelastic modulator)를 이용하여 시료에 입사하는 빛의 편광상태를 50kHz의 주파수로 변조시키는 위상 변조방식이다. 광원으로는 출력이 75W이고 파장 영역이 260~1700nm인 제논 아크등을 사용하였다. 광측정장치로는 초점거리가 460mm이고 1200grooves/mm 격자를 갖는 분광기(Jobin-Yvon, HR 460)를 사용하였다. 시료의 표면에 대한 입사각은 65°로 하였으며 스펙트럼의 측정범위는 1.5~3.8eV(파장으로 표현하면 326~826nm)에 걸쳐 측정되었다.

본 연구에서는 Tauc-Lorentz(TL) 분산관계식을 이용하

여 1.5~3.8eV에 대응하는 ZnO 박막의 광학상수, 유효두께, void 및 분산관계식의 변수들을 결정하였다. 시료의 기판으로 사용된 유리의 광학상수는 Jobin-Yvon사에서 제공된 값을 사용하였다. 시료의 분석모형은 표면거칠기층/박막/기판의 구조로 하였다. 분석변수는 두께, ZnO와 공극(void) 비율 그리고 분산관계식의 변수들을 분석변수로 지정하였고, Bruggerman의 EMA 근사식을 이용하여 ZnO 박막의 광학상수를 결정하였다[11,12]. Fig 1에서 4가지에는 TL 분산관계식에 의해 최적맞춤된 타원상수 스펙트럼을 나타내었다. Fig 1의 Δ 스펙트럼에서 발생한 불연속 커브는 Δ 값에 대한 반전효과(mirror effect)이다. Δ 은 0~360°의 값을 갖는다. Fig 1의 Δ 스펙트럼은 약 2.0eV에서 360°보다 큰 값을 가지므로 이 값들을 180°를 기준으로 반전하여 나타낸다. Δ 스펙트럼을 180°를 기준으로 하여 접으면 연속적인 스펙트럼이 됨을 알 수 있다.

본 연구에 사용된 TL 분산관계식은 양자역학적 흡수이론을 바탕으로 소광계수(κ)를 유도하여 Kramers-Kronig 관계를 이용하여 굴절률(n)을 계산하여 전자가 interband transition을 보이는 파장영역에 대한 분산관계를 표현한다. Forouhi-Bloomer 분산관계식의 수정 모델이며, Lorentz 모델과 Tauc의 joint density of state의 개념을 덧붙인 모델이다. TL 분산관계식은 비정질 물질의 분석에 많이 활용되고 있으며, 유전함수는 다음과 같이 표현된다.

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \tag{1}$$

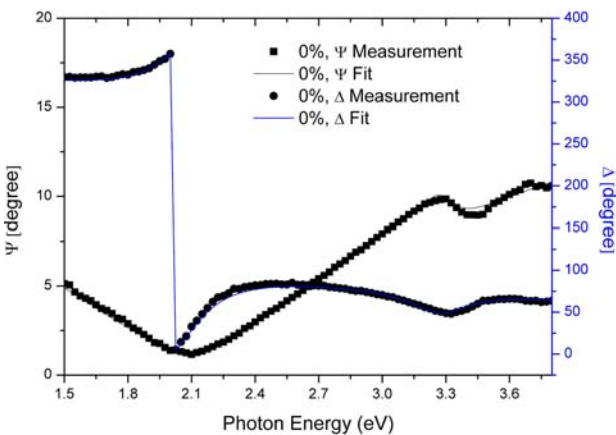


Fig 1. Ψ , Δ spectra of sample 1(O₂ 0%) fitted by TL dispersion formula

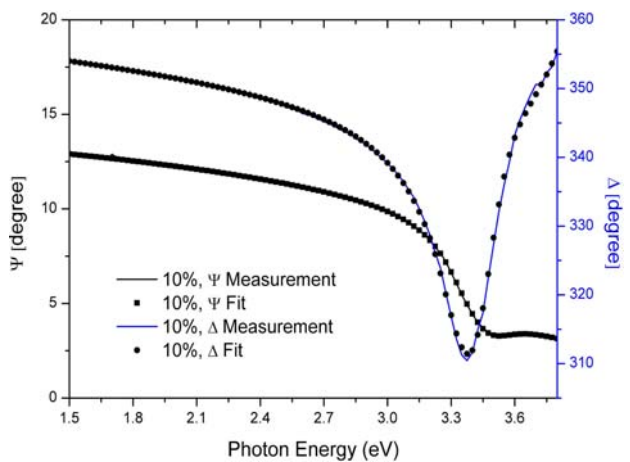


Fig 2. Ψ , Δ spectra of sample 2(O₂ 10%) fitted by TL dispersion formula

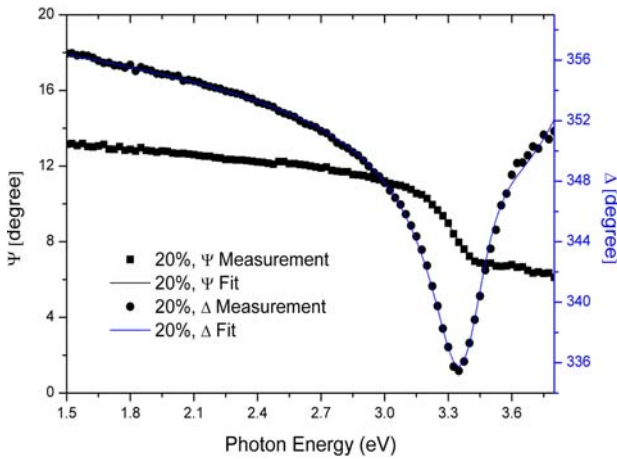


Fig 3. Ψ , Δ spectra of sample 3(O₂ 20%) fitted by TL dispersion formula

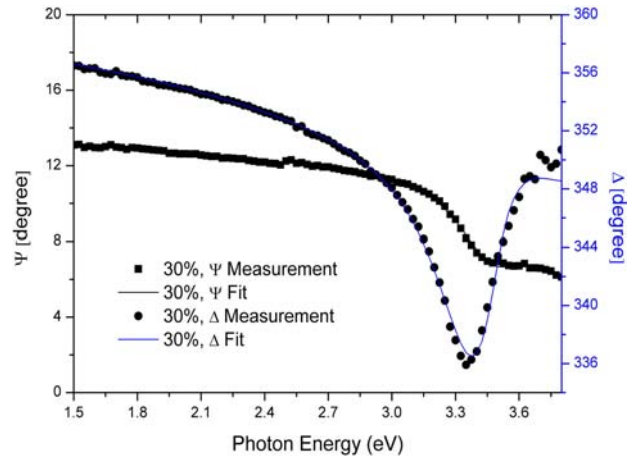


Fig 4. Ψ , Δ spectra of sample 4(O₂ 30%) fitted by TL dispersion formula

$$\epsilon_1 = \epsilon_\infty + \frac{2}{\pi} \cdot P \cdot \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \cdot \epsilon_2(\xi)}{\xi^2 - E^2} d \cdot \xi \quad (2)$$

$$\epsilon_2 = \frac{AE_0C(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2) + C^2E^2} \frac{1}{E} \quad E > E_g \quad (3)$$

$$\epsilon_2 = 0 \quad E < E_g \quad (4)$$

여기서 E_0 는 피크 전이 에너지(peak transition energy), C는 진동자들의 퍼짐(broadening)을 나타내며, E_g 는 optical band edge, A는 전이확률에 비례하는 값이다. 또한 ϵ_∞ 는 높은 진동수에서의 유전상수를 나타낸다[11-13].

제작된 시료의 두께 및 표면의 결정상태를 알아보기 위해 SEM(Jeol, JSM6335F)을 이용하여 시료의 단면 및 표면을 측정하였다. 측정은 10kV의 복사로부터 80,000배의 배율로 측정하였다.

III. 결과 및 논의

제작된 시료들을 TL 분산관계식을 이용하여 최적맞춤 하였다. 프로그램에서의 최적맞춤은 이론값과 실험값의 차이를 의미하는 χ^2 의 값이 최소가 되도록 하였으며, 분석을 위한 박막의 구조는 표면거칠기층/박막/기판으로 설정하였고, 각층의 두께, 공극 비율, TL 분산변수들을 분석변수로 하여 최적맞춤 하였다. 산소분압비에 따라 스퍼터된 시료들에 대한 최적맞춤의 결과를 Table 2에 나타내었다. 분석 결과 산소분압비가 0%일 때 ZnO 층의 두께는 74.8nm 가장 컸고, 10%일 때는 59.7nm였으며 산소분압비가 증가할수록 ZnO 층의 두께는 감소하였다. 이러한 두께의 감소는 산소유입량의 증가에 의해 챔버 내에 생성되는 플라즈마의 양이 감소하여 스퍼터율이 낮아져 증착율이 감소한 것으로 생각된다. 표면거칠기층의 분석 결과 산소분압비가 증가함에 따라 표면거칠기층의 두께가 감소됨을 확인하였다. 표면거칠기층의 두께 감소 역시 산소유입량의 증가에 따른 증착율의 감소 때문이다. 또한 표면거칠기층의 void 비율은 산소분압비가 30%인 시료에서 0.0%로 가장 작게

Table 2. Analysis results of ZnO films for various O₂ partial pressure ratios

RF power (W)	O ₂ partial pressure ratio (%)	ZnO layer thickness (nm)	Roughness layer		Total thickness (nm)	χ^2
			Thickness (nm)	Void ratio (%)		
100	0	74.8	9.4	35.9	84.2	0.49
	10	59.7	5.6	38.1	65.3	0.04
	20	50.2	4.8	37.4	55.0	0.03
	30	45.7	4.1	0.0	49.8	0.14

Table 3. TL parameters of ZnO films for various O₂ partial pressure ratios

Samples	E_g	ϵ_∞	A	E_0	C
1 (O ₂ 0%)	3.20	2.60	614.05	2.87	0.37
2 (O ₂ 10%)	3.23	2.55	710.69	2.60	0.52
3 (O ₂ 20%)	3.25	2.44	765.28	2.51	0.45
4 (O ₂ 30%)	3.54	1.45	2752.76	2.47	0.46

나타났고, 표면거칠기층의 두께와 공극 비율은 일정한 경향이 없었다.

Table 3에는 각각의 시료들에 대한 TL 분산관계식의 분산변수들의 값을 나타내었다. 이 변수들 중에서 물질의 밴드 갭에 직접적으로 관련되는 E_g 의 값은 산소분압비가 증가함에 따라 점점 증가하였다. 산소분압비가 0%, 10%,

20%에서는 E_g 의 값이 3.20, 3.23, 3.25로 서서히 증가하다가 산소분압비가 30%에서는 3.54로 급격한 증가를 보였다. 또한 ϵ_∞ , A 값들도 산소분압비가 30%일 때 다른 시료들의 값과 큰 차이를 보였다. Fig 5에 TL 분산관계식의 분산변수인 E_g 의 변화를 그래프로 나타내었다.

Fig 6과 7은 산소분압비에 따른 각각의 시료들의 굴절률

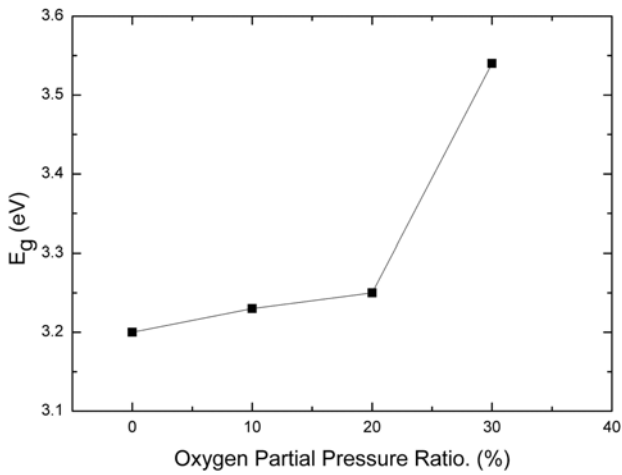


Fig 5. Optical band edge(E_g) as a function of O₂ partial pressure ratio by TL dispersion formula

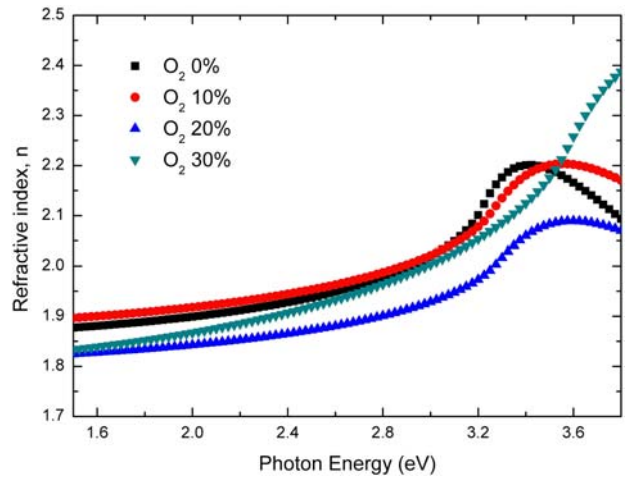


Fig 6. n spectra of ZnO films for various O₂ partial pressure ratios

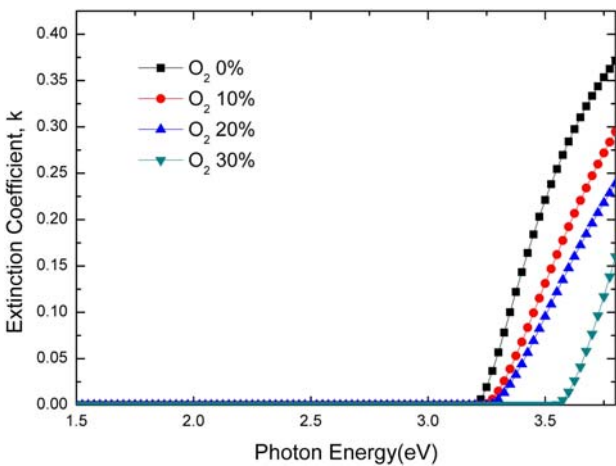


Fig 7. κ spectra of ZnO films for various O₂ partial pressure ratios

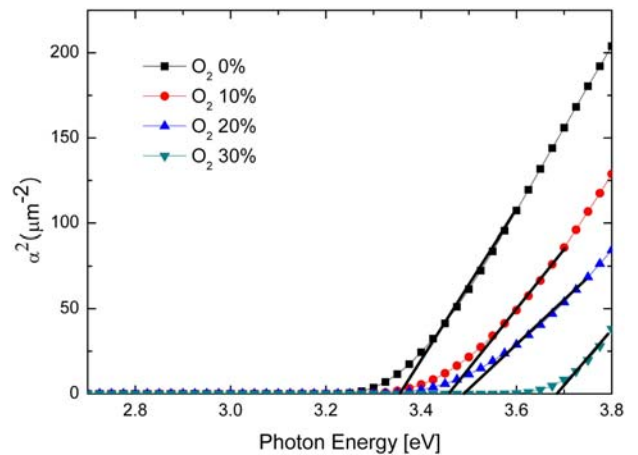


Fig 8. α^2 spectra of ZnO films for various O₂ partial pressure ratios

Table 4. Band-gap(E_g^{dir}) of ZnO films for various O₂ partial pressure ratios

RF power (W)	O ₂ partial pressure ratio (%)	Band-gap(E_g^{dir}) (eV)
100	0	3.35
	10	3.46
	20	3.49
	30	3.68

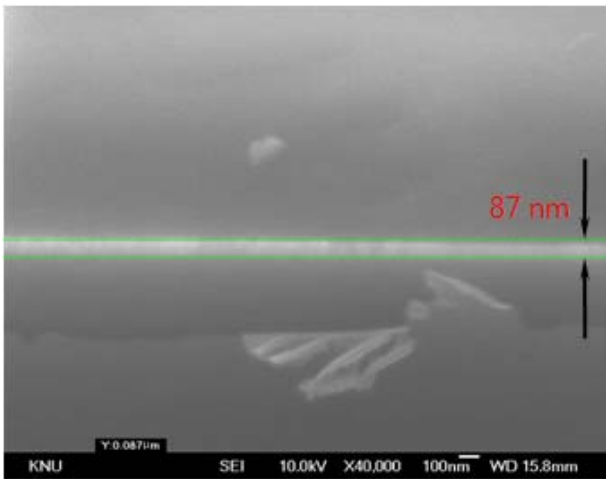


Fig 9. Sectional image of sample 1(O₂ 0%)

(n) 스펙트럼과 소광계수(κ) 스펙트럼의 변화를 보여 주고 있다. 굴절률의 값은 산소분압비가 20%일 때 가장 작았고, 산소분압비가 30%일 때 굴절률의 분산형태가 다른 시료에 비해 크게 달라졌다. 빛의 흡수와 연관된 소광계수는 산소분압비가 증가함에 따라 그 시작점이 높은 에너지(단파장) 쪽으로 이동하였다. Fig 8은 Fig 7의 소광계수를 이용하여 계산한 α^2 의 값을 광자에너지의 함수로 표현한 것이다. ZnO는 직접 전이형 반도체이며, 단결정(single crystal) ZnO는 상온에서 3.37eV의 밴드 갭을 가지고 있다. 따라서 ZnO의 α^2 은 ($\hbar\omega - E_g^{dir}$)에 비례한다[14]. Fig 8의 직선들은 α^2 의 값들을 근사적으로 선형 외삽한 기울기이며, 이 기울기를 이용하여 얻은 각 시료들의 밴드 갭 (E_g^{dir})을 Table 4에 나타내었다. 산소분압비가 0%인 시료의 밴드 갭은 3.35eV로 단결정 ZnO의 값과 0.02eV의 차이를 보였다. 산소분압비에 따른 ZnO 박막의 이러한 광흡수 특성의 변화는 산소분압비가 증가할수록 산소의 과잉으로 인하여 화학양론적인 ZnO가 형성되지 못하고, Zn의 공격 자점이 발생하여 비화학양론적인 Zn_{1-x}O가 형성되어 결정

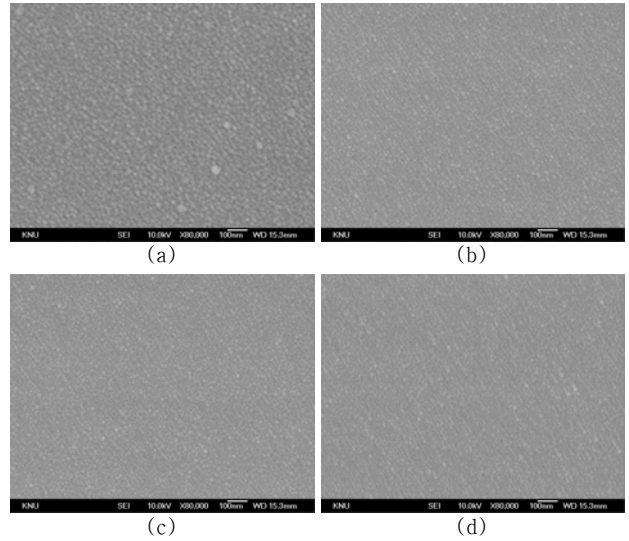


Fig 10. SEM images of ZnO films sputtered with O₂ partial pressure ratios of ((a) 0%, (b) 10%, (c) 20%, (d) 30%)

의 불규칙성이 증가했기 때문이라고 생각된다.

Fig 9는 RF 파워 100W, 산소분압비 0%로 제작한 시료의 단면을 찍은 SEM 사진이다. 측정 결과 ZnO 층의 두께는 87.0nm로 확인되었고, Table 2의 타원상수 분석에 의한 두께와 비교한 결과 2.8nm의 작은 차이를 보였다. 산소분압비가 증가할수록 ZnO 알갱이의 크기는 감소하였고, 알갱이들의 크기는 일정하지 않았다.

IV. 결 론

본 연구에서는 산소분압비에 따른 ZnO 박막의 성장특성을 알아보기 위해 RF 스퍼터링 시스템을 이용하여 0%~30%의 산소분압비로 박막을 제작하였다. 위상변조방식의 분광타원계를 이용하여 1.5~3.8eV 범위에 걸쳐 타원상수를 측정하였고, Tauc-Lorentz 분산관계식을 이용하여 최적맞출한 결과 박막과 표면거칠기층의 두께를 알 수 있었고, SEM을 이용하여 산소분압비에 따른 표면 결정상태의 변화를 조사한 결과 ZnO 알갱이의 크기는 일정하지 않았고, 산소분압비의 증가에 따라 그 크기가 작아짐을 알 수 있었다. ZnO 박막의 밴드 갭 (E_g^{dir})은 산소분압비가 0%, 10%, 20%에서는 3.35, 3.46, 3.49로 서서히 증가하다가 산소분압비가 30%에서는 3.68로 급격한 증가를 보여 ZnO 박막의 광흡수 특성이 산소분압비에 크게 의존함을 알

수 있었다. 따라서 산소분압비의 증가는 산소의 과잉에 의한 결정의 불완전성을 증가시켜 박막의 광흡수 특성을 크게 변화시킨 것으로 생각된다.

참고문헌

- [1] F. K. Sahn, Z. F. Liu, G. X. Liu, B. C. Shin and Y. S. Yu, *J. Kor. Phys. Soc.* **44**, 1215 (2004).
- [2] T. Minami, *Thin Solid Films* **63**, 366 (2000).
- [3] F. C. M. Van de Pol, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **69**, 1959 (1990).
- [4] F. S. Hickernell, *J. Appl. Phys.* **44**, 1061 (1973).
- [5] S. Ono, O. Yamazaki, K. Ohji, K. Wasa, and S. Hayakawa, *Appl. Phys. Lett.* **33**, 217 (1978).
- [6] T. Minami, H. Nanto, S. Takata, *J. Appl. Phys.* **23**, L 280 (1984).
- [7] R. R. Potter, C. Eberspacher, L. B. Fabik, 18th IEEE Photovoltaic Specialist Conf., 1659 (1985).
- [8] G. S. Kino and W. S. Wagers, *J. Appl. Phys.* **44**, 1480 (1973).
- [9] H. G. Son, D. H. Hwang and S. H. Cho, *J. Korean Vacuum Society* **16**, 267 (2007).
- [10] M. H. Jun, H. H. Jun, K. C. Kim, J. S. Lee, D. H. Kim, W. P. Choi and S. J. Hwangpo, *J. Korean Vacuum Society* **16**, 453 (2007).
- [11] I. S. An, *Ellipsometry* (Hanyang University Press, 2000).
- [12] S. Y. Kim, *Ellipsometry* (Ajou University Press, 2000).
- [13] D. E. Aspnes, and J. B. Theeten, *Phys. Rev. B* **20**, 3292 (1979).
- [14] M. Fox, *Optical Properties of Solids* (Oxford University Press, 2001).

Growth Properties of Sputtered ZnO Thin Films Affected by Oxygen Partial Pressure Ratio

Man-Il Kang¹, Moon-Won Kim¹, Yong-Gi Kim¹, Ji-Wook Ryu^{1*}, Han-O Jang²

¹*Department of Physics, Kongju National University, Kongju. 314-701*

²*RTS Co., Ltd., Sungnam 462-723*

(Received March 31, 2008)

ZnO thin films were grown on a glass by RF sputtering system with RF power 100W and oxygen partial pressure of 0%~30%. Elliptic constants were measured by using a phase modulated spectroscopic ellipsometer and analyzed with the Tauc-Lorentz dispersion formula and best fit method in the range of 1.5 to 3.8eV. Also, scanning electron microscope(SEM) was used for the analysis of surface crystallization condition. From elliptic constants spectra, optical constants, thickness and roughness of ZnO films were evaluated. Total thickness of ZnO films obtained by ellipsometry showed good agreement with SEM data. It was found that the grain size of the films were getting smaller with increasing oxygen partial pressure. Band-gap of ZnO films increase with the oxygen partial pressure. These findings clearly indicate that optical properties of ZnO films are strongly dependent on the oxygen partial pressure. It could be explained that increasing the oxygen partial pressure induced high crystalline imperfection in the ZnO films.

Keywords : ZnO, spectroscopic ellipsometry, RF sputtering, Tauc-Lorentz

* [E-mail] jwryu@kongju.ac.kr