Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 22, No. 11, p. 969, November 2009.

논 문 22-11-11

Rf-magnetron Sputtering 장치에 의해 제작된 SiO_2가 도핑된 ZnO 박막의 전기적 및 광학적 특성

Electrical and Optical Properties of SiO_2-doped ZnO Films Prepared by Rf-magnetron Sputtering System

배 강[1], 손선영[1], 홍재석[2], 김화민[1,a]
(Kang Bae[1], Sun-Young Sohn[1], Jae-Suk Hong[2], and Hwa-Min Kim[1,a])

Abstract

In this study, the electrical and optical properties of $(SiO_2)_x(ZnO)_{100-x}$ (SZO) films prepared on the corning 7059 glass substrates by using rf-magnetron sputtering method are investigated. The deposition rate becomes maximum near 3 wt.% and gradually decreases when the SiO_2 content further increases. The growth rates of the SZO film with SiO_2 content of 3 wt.% is 4 Å/s. We found that the average transmittance of all films is over 80% in the wavelength range above 500 nm. The optical band gap were decreased from 3.52 to 3.33 eV as an increase the deposition thickness. X-ray diffraction patterns showed that the film with a relatively low SiO_2 content (< 4 wt.%) is amorphous. SZO film with the SiO_2 contents of 2 wt.% showed the resistivity of about 3.8×10^{-3} Ω·cm. The sheet resistance decreases with increasing the heat treatment temperature.

Key Words : TCO film, SiO_2-doped ZnO, Rf-magnetron sputtering, Resistivity

1. 서 론

투명 전도성 박막은 터치 패널, 평판 디스플레이, 박막형 태양전지 등과 같은 광전기 소자에서 투명 전극으로 활발하게 사용되고 있으므로 이에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 가시광선 영역에서 높은 투과율과 낮은 저항을 갖는 투명 전도성 산화(transparent conductive oxide, TCO) 박막은 다양한 이원 또는 삼원 금속 산화 화합물들로 이루어져 있다[1,2]. 투명 전도막들 가운데 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO)을 가장 많이 사용하고 있으나 전기적 및 구조적 광학적으로 최적의 공정 조건을 확보하기 위해서는 300°C 이상의 기판에서 성막 되어야 한다[3]. 하지만 고온에서 성막된 ITO 박막의 경우 다결정 구조를 가지므로 전기적 특성은 뛰어나지만, 표면이 거칠고 소자에 치명적인 영향을 미친다[4]. 또한 ITO 박막이 저온에서 성막될 경우 전기 전도도와 광학적 투과율이 현저하게 떨어지는 경향을 보인다. 특히, 저온에서 성막된 비정질 ITO 박막의 경우 습열(moist heat)에 대한 저항력이 낮아 시간이 지남에 따라 전기 전도도와 광투과율이 현저히 감소하는 경향을 보인다. 최근에는 화학적으로 매우 안정적이며 전기 전도도가 우수하면서 특히 유기전기발광소자(organic light emitting diode, OLED) 또는 태양전지와 같은 광전자소자의 공정시 수소 플라즈마 처리에 의해 ITO의 투과율이 급격히 감소하는 반면에 인듐 아연 산화물(indium zinc oxide, IZO)은 화학적으로 안정한 특성을 가짐으로써 ITO를 대체할 새로운 TCO 박막으로써 이에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다[5,6]. IZO 박막은 저온 성막 후 비정질 구조를 가지고 기판에 대한 부착력이 우수하며, 또

1. 대구가톨릭대학교 전자공학과
(경북 경산시 하양읍 금락 1리 330)
2. (주)CTC
a. Corresponding Author : hmkim@cu.ac.kr
접수일자 : 2009. 8. 24
1차 심사 : 2009. 9. 24
심사완료 : 2009. 10. 16

한 습열에 대한 저항력 또한 우수한 것으로 보고되고 있다[1,5,6,9,10]. 그러나 최근 ITO나 IZO 박막에 포함되어 있는 인듐의 고갈로 인해 가격 상승의 문제로 새로운 TCO 물질의 개발이 요구되고 있다[6-8]. 따라서 최근 희소성으로 단가가 높은 인듐에 비해 제조비용이 저렴하며, 높은 광투과율과 3.37 eV의 넓은 대역의 에너지 밴드갭, 그리고 수소 플라즈마 상태에서 화학적으로 안정성을 나타내며, 매장량이 풍부하며 전기전도성과 투명성이 뛰어난 ZnO를 기반으로 하는 TCO물질에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 ZnO 물질은 단일 물질일 경우 대기 중 시간의 경과에 따라 Zn과 O의 금속 환원 반응을 일으키는 문제점과 높은 비저항을 나타내므로 환원 반응과 전기전도도를 개선할 필요가 있다. 이에 본 실험에서는 굴절이 크고 극성(polarizability)이 큰 ZnO에 밴드갭이 크고 극성(polarizability)이 작은 SiO_2 첨가할 경우 ZnO 박막의 밀도(packing density)를 크게 향상시킬수 있을것으로 예상된다. 또한 전기적, 광학적, 수분투과방지 특성 그리고, 비정질화에 의한 응력을 크게 향상 시킬것으로 기대 된다. 특히 플라스틱 기판에 적용하여 플랙서블 기판 제작에 유리할것으로 기대된다[9,10]. 이에 본 연구에서는 고주파 마그네트론 스퍼터링(rf-magnetron sputtering) 장치를 사용하여 ZnO를 기반으로 SiO_2의 도핑(doping)양에 따른 전기적, 광학적 및 구조적 특성을 분석하여 TCO 박막으로써의 적용가능성에 대해 조사하였다.

2. 실 험

본 실험에 사용되는 스퍼터링 타겟은 순도 99.999%(5N)의 ZnO와 순도 99.99%(4N)의 SiO_2 분말을 사용하여 1000℃에서 2시간동안 열처리 과정을 거친 직경이 2인치인 타겟으로서 $(SiO_2)_x(ZnO)_{100-x}$ (SZO, x=2, 3, 4, 5 wt.%)의 비율을 갖는 스퍼터링용 타겟으로 각각 고형화 하였다. 제작된 타겟을 이용하여 증착된 SZO 박막들은 상온에서 동일한 조건으로 증착하였다. 플라즈마 활성화 가스로는 Ar gas를 주입 하였고, 박막 증착시 진공도는 $2x10^{-3}$ Torr로 유지하고 인가전압은 60 W로 고정하여 실험을 진행하였다. 제작된 박막의 표면 구조를 분석하기 위해서는 Tecsco사의 원자 힘 현미경(atomic force microscope, AFM), 박막의 결정성은 Philips Co.의 X-선 회절패턴(X-ray diffraction, XRD)과 Jeol 사의 전계방사형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)을 각각 측정 하였다. 박막의 전기적 특성으로는 4-point probe 방법을 이용하여 면저항 및 비저항 값을 측정하였으며, 박막의 광학적 특성은 UV-visible spectrophotometer (UV-Vis., Shimadzu Co.)를 사용하여 200-800 nm의 파장영역에서 광투과도를 측정하였다. SiO_2 도핑량에 따라 증착된 SZO 박막의 두께는 α-step(VEECO Co.)을 사용하여 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 SiO_2의 도핑양에 따른 SZO 박막의 증착율을 나타낸 것으로 2 wt.%에서 3 wt.%로 증가할수록 증착율은 증가하다가 3 wt.%이상이 되면 점점 감소하는 경향을 보여주고 있다. 도핑양이 3 wt.% 일 때 SZO 박막의 증착율이 4 Å/s로 가장 높으며, 이는 SZO 박막 증착시 SiO_2의 함유량이 3 wt.% 일 때 구조적으로 그레인(grain) 성장에 따른 증착율의 증가로 예측할 수 있다.

그림 2는 SiO_2의 도핑양이 3 wt.%인 SZO 박막에 대해서 두께의 함수에 따른 광투과 스펙트럼을 나타낸 것이다. 본 실험에서 제작된 모든 SZO 박막들은 가시광 영역에서 평균 투과율이 약 80% 이상의 높은 투과도를 나타내고 있다. 박막의 증착 두께가 증가함에 따라 광흡수단이 장파장 영역으

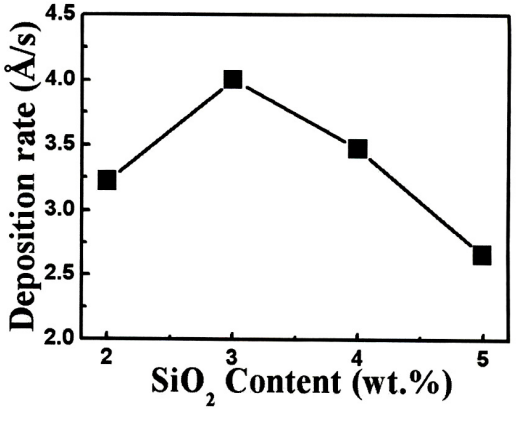

그림 1. SiO_2의 도핑양(wt.%)의 함수에 따른 SZO 박막의 증착율.

Fig. 1. Deposition rate of SZO thin films as a function of SiO_2 content(wt.%).

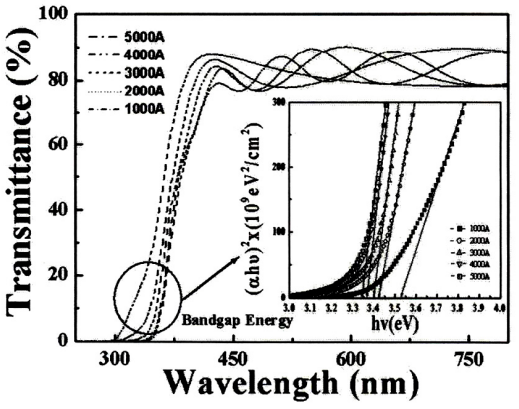

그림 2. 다양한 막 두께를 갖는 SZO 박막의 투과 스펙트럼과 $(\alpha h\nu)^2$ 대비 $h\nu$ 그래프.

Fig. 2. Transmission spectra and $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ graph of SZO films with various film thicknesses.

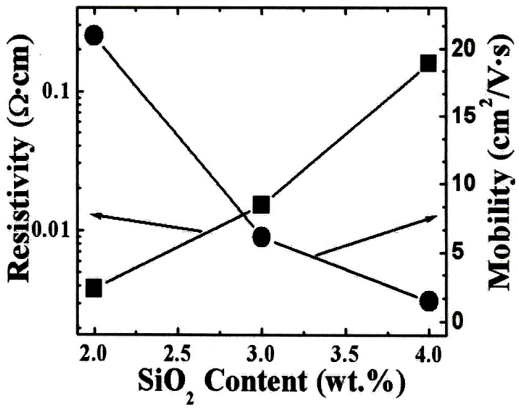

그림 3. rf-마그네트론 스퍼터링에 의해 제작된 SiO_2가 도핑된 ZnO(SZO) 박막에서 SiO_2의 함유량(wt.%)에 따른 비저항과 홀 이동도.

Fig. 3. Resistivity and Hall mobility as a function of the SiO_2 content(wt.%) for SiO_2-doped ZnO (SZO) films prepared by rf-magnetron sputtering.

로 이동하는 경향을 보여주며, 이는 광학적 밴드갭(bandgap)의 감소와 밀접한 관계가 있다[4,12]. Tauc 관계식(Tauc's relation)에 의해 계산된 광학적 밴드갭은 그림 2에 삽입된 그래프에서 $(\alpha h\nu)^2$ 대 hv의 그래프에서 나타나는 직선 부분을 연장하여 hv 축과 교차하는 부분의 값으로부터 계산되었다[13]. 그림 2의 삽입된 그래프에서 보는 바와 같이 증착 두께가 증가함에 따라 SZO 박막의 광학적 띠간격은 3.52 eV에서 3.33 eV로 감소하는 것으로 나타나는데 이는 양자효과에 의해 설명 될 수 있다[14].

그림 3은 SiO_2 도핑양에 따른 SZO 박막의 비저항과 홀 이동도(Hall mobility)를 나타낸 것이다. SZO 박막에서 SiO_2의 도핑양이 증가할수록 비저항은 증가하고 홀 이동도는 감소하는 경향을 나타낸다. 제작된 박막들 가운데 SiO_2의 도핑양이 2 wt.%인 SZO 박막은 20 $cm^2/V{\cdot}s$의 홀 이동도와 3.8×10^{-3} Ω·cm의 비저항을 가지며 이는 불순물을 도핑하지 않은 ZnO 박막의 비저항이 수 Ω·cm 인 것에 비해 전기적 특성이 향상되었다. 이는 기존에 상용화 되고 있는 ITO 박막의 비저항 값인 약 4.0×10^{-4} Ω·cm의 값보다 다소 높게 나타났다. 그러나, 현재 상용화 되고 있는 ITO 박막의 경우 전기적 특성 및 광학적 특성을 향상시키기 위해서는 여러 단계의 표면처리(surface treatment) 및 후열처리(post-annealing) 공정이 요구되어지고 있으며, 본 실험에서 제작된 SZO 박막의 경우 상온에서 아무런 후처리 공정을 거치지 않았으므로 차후에 열처리 공정을 통해 비저항 값을 낮출 수 있을 것으로 사료된다. SiO_2가 2 wt.% 도핑된 박막의 홀 이동도는 20 $cm^2/V{\cdot}s$로 측정되었으며, 홀 이동도의 증가로 인하여 박막의 비저항이 감소하는 경향을 나타내고 있다는 것을 알 수 있다. 이는 SZO 박막내에서 SiO_2의 함유량이 많아질수록 반도체 특성보다는 부도체에 가까운 특성을 갖는다.

그림 4는 SiO_2의 도핑양이 2 wt.%인 SZO 박막에서 (a)증착 두께의 함수에 따른 면저항과 (b)후열처리 조건에 따른 면저항 변화를 각각 나타낸 것이다. 그림 4(a)의 경우 박막의 두께가 두꺼워질수록 면저항은 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 박막의 두께가 5000 Å일 때 가장 낮은 면저항 값인 63 Ω/□을 가진다. 그림 4(b)의 경우 500 nm 두께를 갖는 SZO 박막의 후열처리 온도의 함수에 따른 면저항을 측정한 것이다. 측정결과 후열처리를 하지 않은 SZO 박막에 비해 400°C에서 열처리된 박막의 면저항은 45 Ω/□로 감소하였다.

그림 5는 SZO 박막에서 SiO_2의 도핑양에 따른 XRD 측정 결과이며, SiO_2의 도핑양이 2 wt.%에서 3 wt.%로 증가함에 따라 ZnO의 (002)와 (103) 방향의 피크가 약간 감소하는 경향을 보인다. 반면, SiO_2의 도핑양이 3 wt.% 이상으로 증가할 경우

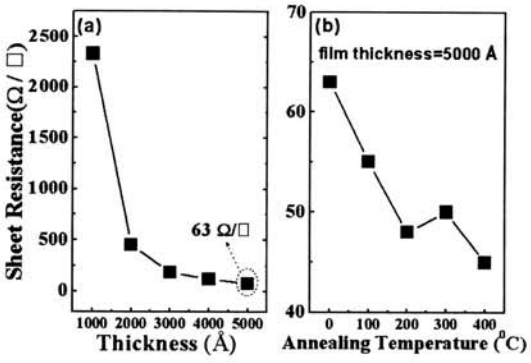

그림 4. rf-마그네트론 스퍼터링에 의해 제작된 SiO_2가 도핑된 ZnO(SZO) 박막에서 (a) 박막 두께와 (b) 후열처리 온도의 함수에 따른 면저항.

Fig. 4. Sheet resistance as a function of (a) the film thickness and (b) annealing temperature for SiO_2-doped ZnO (SZO) films prepared by rf magnetron sputtering process.

SZO 박막은 비정질 구조로 바뀌는 것을 볼 수 있으며, 이는 그림 3의 전기적 특성에서 SiO_2 첨가량이 증가할수록 이동도가 감소하는 것은 SiO_2의 첨가량에 따른 SZO박막의 구조적 변화 즉, 결정성과 관계가 있다.

4. 결 론

본 연구는 고주파 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 SiO_2가 도핑된 ZnO(SZO) 박막의 전기적, 광학적, 구조적인 특성을 분석하였다. SiO_2의 도핑양에 따라 제작된 SZO 박막은 가시광 영역에서 평균 80% 이상의 광투과율을 가지며, XRD 측정결과 SiO_2의 도핑양이 증가 할수록 결정성에서 비정질에 가까운 구조로 바뀐다. 비정질 특성을 갖는 SZO 박막은 그레인과 그레인들 간의 경계에서 전하의 이동도 감소에 따라 비저항이 증가하는 결과를 보인다. 반면에, SiO_2의 도핑양이 2 wt.%인 SZO 박막은 3.8×10^{-3} Ω·cm의 낮은 비저항과 20 $cm^2/V\cdot s$의 홀 이동도 값을 가지므로 SiO_2의 함유량을 적절히 조절함으로써 투명성과 전기 전도성을 갖는 TCO 박막으로 적용 가능함을 제안하고자 한다.

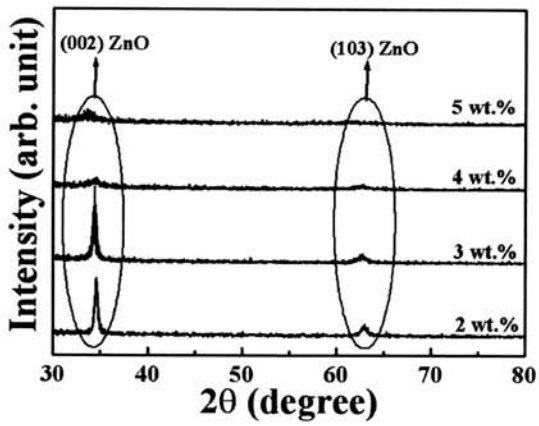

그림 5. SiO_2 함유량에 따른 SZO 박막의 X-선 회절 패턴.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of SZO films as a function of the SiO_2 content.

감사의 글

본 연구는 기업부설연구소 설치 지원사업과 경북그린에너지인력양성사업의 지원에 의한 것임.

참고 문헌

[1] T. Minami, T. Kakumu, and S. Takata, "Preparation of transparent and conductive In_2O_3 - ZnO films by radio frequency magnetron sputtering", J. Vac. Sci. Tech. A, Vol. 14, Iss. 3, p. 1704, 1996.

[2] 정윤환, 진호, 김호걸, 박춘배, "수소 분위기에서 후열처리한 상온증착 ZnO:Al 박막의 전기적 특성 분석", 전기전자재료학회논문지, 22권, 4호, p. 318, 2009.

[3] A. Kaijou, M. Ohyama, M. Shibata, and K. Inoue, "Transparent electrically conductive layer, electrically conductive transparent substrate and electrically conductive material", U. S. Patent, No. 5,972,527, 1999.

[4] R. K Jain and R. C. Lind, "Degenerate four-wave mixing in semiconductor-doped glasses", J. Opt. Soc. Am., Vol. 73, No. 5, p. 647, 1983.

[5] S. H. Park, H. M. Kim, B. R. Rhee, and E. Y. Gho, "Effects of oxygen concentration on characteristics of RF-sputtered In_2O_3 - ZnO

thin films", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 40, No. 3A, p. 1429, 2001.

[6] H. M. Kim, S. K. Jeung, J. S. Ahn, Y. J. Kang, and C. K. Je, "Electrical and optical properties of In_2O_3 - ZnO films deposited on polyethylene terephthalate substrates by radio frequency magnetron sputtering", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 42, No. 1, p. 223, 2003.

[7] K. Noda, H. Sato, H. Itaya, and M. Yamada, "Characterization of Sn-doped In_2O_3 film on roll-to-roll flexible plastic substrate prepared by DC magnetron sputtering", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 42, No. 1, p. 217, 2003.

[8] 손선영, 김화민, 박승환, 김종재, "PET 기판 위에 성장된 IZO 및 IZTO 박막의 투명전도 특성", 새물리, 46권, p. 332, 2003.

[9] H. Hiramatsu, W. S. Seo, and K. Koumoto, "Electrical and optical properties of radio-frequency-sputtered thin films of $(ZnO)_5In_2O_3$", Chem. Mater., Vol. 10, No. 10, p. 3033, 1998.

[10] Y. Yan, S. J. Pennycook, J. Dai, R. P. H. Chang, A Wang, and T. J. Marks, "Polytypoid structures in annealed In_2O_3-ZnO films", Appl. Phys. Lett., Vol. 73, No. 18, p. 2585, 1998.

[11] J. K. Lee, H. M. Kim, S. H. Park, J. J. Kim, B. R. Rhee, and S. H. Sohn, "Heat treatment effects on electrical and optical properties of ternary compound In_2O_3 - ZnO films", J. Appl. Phys., Vol. 92, No. 15, p. 5761, 2002.

[12] E. Hanamura, "Very large optical nonlinearity of semiconductor microcrystallites", Phys. Rev. B, Vol. 37, No. 3, p. 1273, 1988.

[13] J. Tauc, "Amorphous and Liquid Semiconductors", Plenum, London, Vol. 17, No. 12, p. 952, 1974.

[14] Cheung, J. T., "Transparent and conductive zinc oxide film with low growth temperature", U. S. Patent, No. 6,458,673, 2002.