

Combinatorial 방법으로 증착한 Zn-Sn-O계 박막의 열처리 효과

고지훈^a, 김인호^{*}, 김동환^a, 이경석, 박종극, 이택성, 백영준^b, 정병기, 김원목
한국과학기술연구원 박막재료연구센터^{*}, 미래기술연구부, 고려대학교 신소재공학과

Annealing effect of Zn-Sn-O films deposited using combinatorial method

Ji-Hoon Ko^a, In-Ho Kim^{*}, Dong-Hwan Kim^a, Kyeong-Seok Lee, Jong-Keuk Park, Taek-Sung Lee,
Young-Jun Baik^b, Byung-Ki Cheong, and Won-Mok Kim

Thin Film Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, 39-1,
Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

^bFuture Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology

^aDept. of Advanced Materials Engineering, Korea University, 5-1,
Anam-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-701, Korea

Abstract

ZnO, SnO₂ 타겟 각각의 RF 파워를 50 W, 38 W로 고정시킨 후 combinatorial RF magnetron sputtering 방법을 사용하여 기판 위치에 따라서 조성 구배를 주어 여러 가지 조성의 Zn-Sn-O(ZTO) 박막을 제작하였다. 시편의 열처리에 따른 물성 변화를 분석하기 위해 Rapid Thermal Annealer(RTA)을 이용하여 450, 650 °C의 온도 및 10⁻² Torr의 진공 분위기에서 각각 1 시간 동안 열처리하였다. XRD 분석 결과 상온에서 제작된 ZTO 박막은 Sn 18 at%의 조성을 갖는 시편을 제외하고 모두 비정질상으로 나타났다. 450 °C에서 열처리 후 구조적인 변화는 보이지 않았으나, 캐리어 농도와 이동도는 증가하였으며 Sn 54 at%의 조성에서 최고 25.4 cm²/Vsec의 전자 이동도를 나타내었다. 26 ≤ Sn at% ≤ 65의 조성 범위를 갖는 박막은 가시광 영역에서 80 % 이상의 투과도를 가졌으며 650 °C에서 결정화가 되면서 투과도가 증가하였다.

Key Words : Combinatorial, ZTO, anealing, amorphous, TCO

1. 서 론

ITO(Indium Tin Oxide)는 전기전도성이 높고 가시광선 영역에서 흡수가 낮아 주로 디스플레이의 전극으로 사용되어 왔으나 최근 ITO의 사용량이 크게 증가하여 인듐의 희소성과 높은 단가가 큰 문제로 떠오르고 있다.[1,2] 이를 극복하고 특정한 응용 분야에서의 더 개선된 물성을 갖는 투명 전도성 박막을 얻기 위하여 새로운 재료의 개발 필요성이 대두되고 있다.[3] K. Tominaga는 DC magnetron sputtering으로 증착한 비정질 ZnO-In₂O₃ 박막이 2.3 × 10⁻⁴ Ωcm의 비저항을 보인다고 보고하여 비정질 투명 전극의 가능성을 제시해 주었다.[4] 특히 비정질 투명 전도성 박막은 저온 공정이 가능하므로 플라스틱 기판에 증착이 용이하며, 표면 조도가 우수하기 때문에 OLED용 투명 전극 재료로 적용이 가능하다.[5] 이러한 장점들로 인하여 비정질 투명 전도성 박막에 대한 관심이 높아지고 있다. ZnO는 ITO나 SnO₂ 보다 가격과 독성이 낮고 광학적 투과도가 높을 뿐만 아니라 수소 플라즈마에서 매우 안정하며, SnO₂는 산이나 용매에 안정하고 고

온 산화에 강한 장점을 가지고 있다. ZnO와 SnO₂의 혼합물인 ZTO(zinc-stannate)는 각각의 장점을 모두 가질 수 있다. 또한 ZTO는 넓은 조성 범위에서 안정한 비정질상을 보인다고 보고된 바 있어 새로운 비정질 투명 전도성 재료로 주목을 받고 있다.[6] 본 연구에서는 combinatorial RF magnetron sputtering[7]법을 사용하여 연속적으로 조성이 변하는 ZTO 박막을 증착한 후 열처리에 따른 구조적 변화와 전기 광학적 특성에 대해서 조사하였다.

2. 실험

본 실험에서는 2인치 크기의 순수한 ZnO, SnO₂ 타겟이 장착된 rf magnetron sputtering 장치를 이용하여 ZTO 박막을 증착하였다. 터보 펌프(Turbo molecular pump)를 사용하여 진공 챔버의 기초 압력을 4 × 10⁻⁷ Torr 이하로 유지시켰다. 초기 기판의 온도는 상온으로 유지하였으며 플라즈마 활성화 가스는 순수한 아르곤 가스와 5% 산소를 포함하는 아르곤 가스를 사용하였고 미세 유량 자동 조절 밸브(Mass Flow Controller)를 통하여 가스의 전제

유량을 20 sccm으로 고정시킨 상태에서 순수 아르곤, 산소 농도 0.5% 의 가스 분위기, 1 mTorr의 일정한 공정 압력에서 실험을 진행하였다. 기판과 타겟 사이의 거리는 50 mm로 고정하였다. 샘플 홀더에 $10 \times 25 \text{ mm}^2$ 크기의 유리 기판 7개를 나란히 배치하고 ZnO, SnO₂ 타겟과 평행이 되도록 위치를 맞춘 후 각각의 RF 파워를 유사한 증착률을 보이는 50 W, 38 W로 고정시킨 다음 co-sputtering하여 위치에 따른 시편의 조성을 연속적으로 변화게 하였다. 그림 1은 본 실험의 sputtering 구조를 모식적으로 보여준다. 모든 박막들은 동일한 조건에서 증착하였으며, 박막의 두께는 thickness profiler(Tencor, α -step)를 이용하여 측정된 결과 200 ~ 300 nm 의 범위에 있었다. 시편의 열처리에 따른 물성 변화를 분석하기 위해 Rapid Thermal Annealer(RTA)를 이용하여 450, 650 °C의 진공 분위기(10^{-2} Torr)에서 각각 1 시간 동안 열처리하였다.

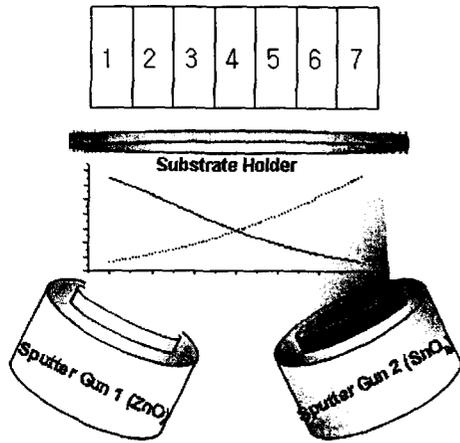


그림 1. 기판의 배치와 타겟 두 개의 combinatorial sputtering 구조의 모식도.

증착된 박막의 조성은 EPMA로 측정하였으며 전기적인 특성을 분석하기 위하여 Hall 측정 장비를 사용하였다. 6,000 G의 자기장을 시편에 인가하여 Van der Pauw 방법으로 전기 전도도와 Hall 계수를 측정하여 캐리어의 농도, 이동도와 비저항을 계산하였다. XRD 장비를 이용하여 1.54 Å 파장의 Cu-K α 엑스선을 박막에 주사하여 20 ~ 80도 범위에서 회절 패턴을 측정하여 구조적 특성을 분석하였고, 광학적 특성 분석을 위하여 250 ~ 1100 nm 파장 범위에서 UV-VIS 분광기를 이용하여 투과도와 반사도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

순수한 아르곤 분위기에서 증착을 하였을 경우 Sn의 조성이 높은 5번 시편부터 짙은 갈색을 띄었으며 3×10^{-1} 이상의 높은 비저항을 가졌다. 이는 박막 내의 산소결핍으로 인하여 SnO 등의 산화물이 생성되었기 때문이다. 차후의 실험은 상온에서 0.5%의 산소를 함유하는 아르곤 가스를 주입하여 진행하였다.

그림 2에는 ZnO, SnO₂ 타겟에 인가되는 RF 파워를 각각 50 W, 38 W로 고정시킨 후 combinatorial sputtering 하여 제작된 박막의 위치에 따른 조성 변화를 나타내었다. EPMA로 측정된 박막내 Sn의 조성이 증착률로부터 예측된 조성보다 전체적으로 높았다. SnO₂ 타겟에 가까운 7번 시편으로 갈수록 Sn의 함량이 증가하며, 3번 시편(Sn 35.9 at%)과 4번 시편(Sn 53.9 at%)은 각각 spinel 구조인 Zn₂SnO₄, 사방정상 구조인 ZnSnO₃와 비슷한 조성을 보였다.

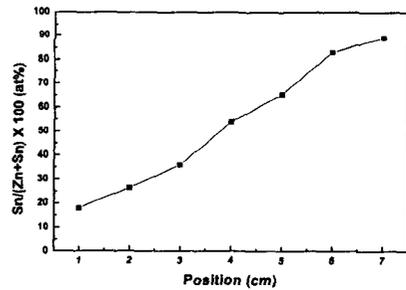


그림 2. 기판 위치에 따른 EPMA로 측정된 Sn at%의 변화.

그림 3에는 Sn at% 변화에 따른 진공 분위기의 (a) 450 °C에서, (b) 650 °C에서 열처리한 XRD 회절 패턴을 나타냈다.

상온에서 증착한 박막의 경우 Sn 18 at%의 조성을 갖는 시편을 제외하고 모든 시편은 비정질상이었으며 450 °C의 열처리 후에도 거의 동일한 회절 패턴을 보였다. 이는 상온에서 증착한 Sn 26 at% 이상의 ZTO 박막이 안정한 비정질상을 갖는다는 것을 보여준다. Sn 18 at%의 조성을 갖는 시편에서는 $2\theta \approx 33^\circ$ 부근에서 피크가 나타났는데 이는 ZnO에 SnO₂가 첨가되면서 ZnO 격자가 왜곡되어 피크가 이동한 것으로 보인다. 650 °C의 진공 분위기에서 1 시간동안 열처리했을 경우 제작된 모든 시편이 결정화 되었다.

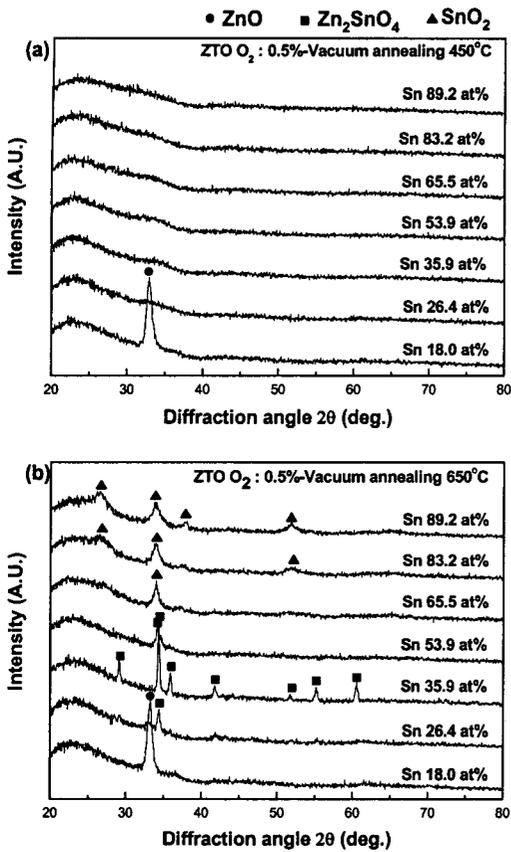


그림 3. Sn at% 변화에 따른 (a) 450 °C, (b) 650 °C에서 열처리한 XRD 회절 패턴.

열처리 온도가 높아질수록 Sn 18 at%의 조성을 갖는 시편의 ZnO (002) 피크가 32.8°에서 33.3°로 이동하였는데, 이는 ZnO 격자내에 존재하는 Sn이 열처리에 의하여 결정립계로 빠져나가거나 응력이 완화되었기 때문으로 생각된다. 65 ≤ Sn at% ≤ 89인 구간에서는 약하고 완만한 SnO₂의 피크들이 나타났는데 이는 ZnO가 SnO₂에 첨가되면서 비정질상이 생겨 결정성이 낮아진 것 같다. 26 ≤ Sn at% ≤ 54의 조성을 갖는 시편들에서 ZnSnO₃의 피크는 보이지 않았고, Zn₂SnO₄의 피크들만 나타났는데 이는 ZnSnO₃가 열역학적으로 불안정하기 때문이다.[8]

그림 4는 각각의 열처리 온도에서 Sn at%의 변화에 따른 (a) 비저항, (b) 캐리어 농도, (c) 이동도의 변화를 보여준다. 450 °C의 진공 분위기에서 1 시간동안 열처리를 하였을 경우 열처리 전보다 캐리어의 농도가 크게 증가하여 전체적으로 낮은 비저항을 가졌는데 이는 산소 공공의 증가에 기인하는 것으로 보이며,

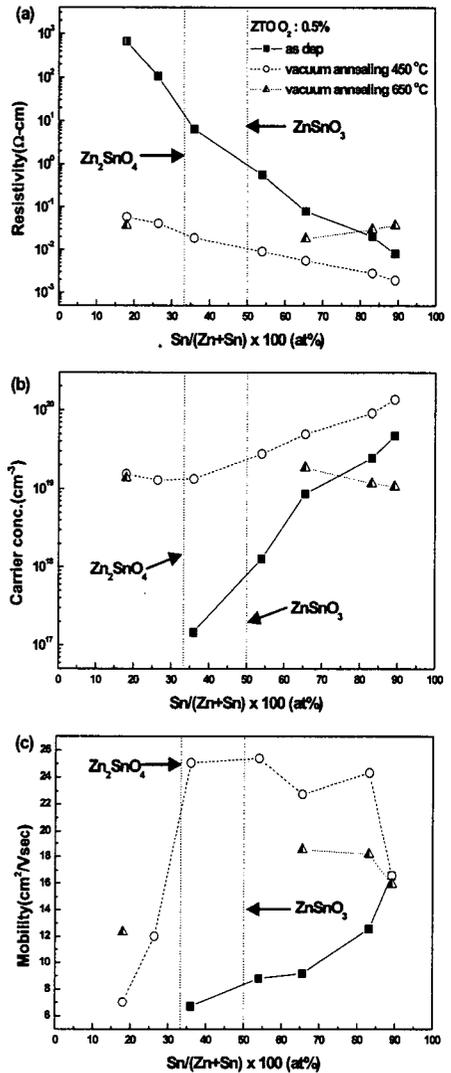


그림 4. 각각의 열처리 온도에서 Sn at% 변화에 따른 (a) 비저항, (b) 캐리어 농도, (c) 이동도의 변화.

Sn 89 at%의 조성을 갖는 시편에서 $1.9 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 의 가장 낮은 비저항을 보였다.[9] $(n-1)d^{10}ns^0$ ($n \geq 4$)의 전자 배열을 갖는 금속 이온으로 구성된 비정질 산화물의 경우 그 구조적 불규칙성에도 불구하고 근접한 금속 이온의 ns^0 전자궤도가 서로 중첩되어 전도 통로가 잘 형성되어 결정질에 근접하는 높은 이동도를 가질 수 있다.[5] 이러한 이유로 인하여 $36 \leq \text{Sn at\%} \leq 83$ 인 구간에서 $23.0 \sim 25.4 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 의 높은 이동도를 보였으며, ZnSnO₃의 조성에 가까운 시편이 $25.4 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 의 가장 큰 이동

도를 가졌다. 그러나 같은 구간에서 열처리 전에는 상대적으로 작은 이동도를 보였는데, 이는 단범위 규칙성(short range order)이 낮아 이로 인한 자유 전자의 산란이 높기 때문으로 생각된다. 650 °C의 진공 분위기에서 1 시간동안 열처리를 하였을 경우에는 Sn 18 at%의 조성을 제외하고 모든 시편의 비저항이 증가하였으며 캐리어 농도와 이동도는 감소하였다. 특히 $26 \leq \text{Sn at}\% \leq 54$ 의 조성을 갖는 시편들은 비저항이 너무 커서 측정 범위를 벗어났다. 이는 고온에서 열처리하는 동안 시편들이 산화가 되어서 산소 공공의 수가 줄어들었고, 비정질 박막들이 결정화되면서 결정립계 산란이 증가하였기 때문이라고 생각된다.

그림 5에는 (a) Sn 18 at%의 조성, (b) Sn 54 at%의 조성에서 투과도와 반사도를 나타내었다. Sn 26, 36 at%의 조성을 갖는 시편들은 가시광 영역에서 81% 이상의 투과도를 보였다.

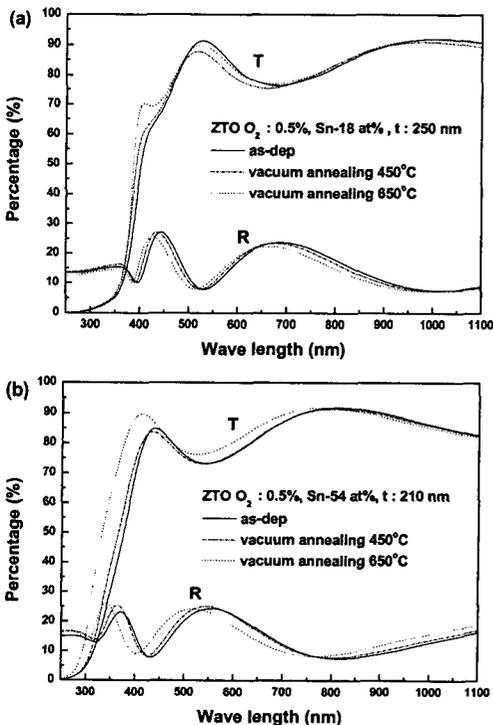


그림 5. (a) Sn 18 at%의 조성, (b) Sn 54 at%의 조성에서 투과도와 반사도.

Sn 18 at%의 조성을 갖는 시편은 열처리 전, 후의 광학적 특성의 큰 변화가 없었으나 나머지 시편들은 650 °C에서 결정화가 되면서 광학 밴드갭 에너

지와 가시광 영역에서의 평균 투과도가 모두 증가하였다. 이는 비정질 박막의 경우 결합에 의한 밴드 테일로 인하여 결정질 박막의 광학 밴드갭 이하의 영역에서도 천이가 발생하여 흡수단이 장파장 영역으로 이동하기 때문이다.[10]

4. 결론

Combinatorial RF magnetron sputtering법을 사용하여 상온에서 증착된 ZTO박막은 Sn 18 at%를 제외하고 모든 조성에서 비정질상이었다. 450 °C에서 1 시간동안 열처리한 후에도 구조적 및 광학적 특성의 큰 변화는 보이지 않았으나, 캐리어 농도와 이동도의 증가로 인하여 제작된 모든 시편의 비저항이 감소하였고 Sn 89 at%에서 $1.3 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 의 가장 낮은 비저항을 가졌다. 그리고 Sn 54 at%의 조성을 갖는 비정질 ZTO 박막에서는 $25.4 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 의 가장 높은 이동도를 가졌다. 650 °C에서 1 시간동안 열처리한 경우는 모든 조성의 시편이 결정화되었고, 투과도는 증가하였으나, 캐리어의 농도와 이동도는 모두 감소하는 경향을 보였다.

참고 문헌

- [1] David L. Young, Journal of applied physics : Vol. 92, p. 310, 2002.
- [2] T. Minami, MRS Bull. Vol. 25, p. 38, 2000.
- [3] R. G. Gordon, MRS Bull. Vol. 25, p. 52, 2000.
- [4] K. Tominaga et al, Vacuum, Vol. 66, p. 505, 2002.
- [5] M. Orita, Philosophical magazine, Vol. 81, p. 501, 2001.
- [6] T. Minami, Journal of vacuum science and technology A, Vol. 13, p. 1095, 1995.
- [7] J. D. Perkins, Thin solid films, Vol. 411, p. 152, 2002
- [8] Y. S. Shen and Z. T. Zhang, Sensors and actors B, Vol. 12, p. 5, 1993.
- [9] Y. Hayashi, Vacuum, in press
- [10] H. Fritzsche, Physical properties of amorphous materials, p. 443, 1985.