

활성화 반응성 증착법에 의한 In_2O_3 박막성장 및 특성

The Characterization of In_2O_3 Thin Films Prepared by Activated Reactive Evaporation Method

최명진**, 정진원**, 왕진석*

(Myung-Jin Choi, Jin-Won Jung, Jin-Suk Wang)

요 약

활성화 반응성 증착법으로 비저항 $1.7 \times 10^{-3} - 8.0 \times 10^{-3} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$, 전하운반자 농도 $3.4 \times 10^{19} - 2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 이동도 $12 - 23 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, 금지대역 폭 3.35 eV 인 In_2O_3 박막을 KBr과 실리카 기판에 성장시켰다. 광투과율은 가시광선 영역에서 80% 이상을 나타냈으며 적외선 영역에서도 양호한 특성을 나타냈다. 박막성장시는 비정질 상태였으나 150°C 이상에서 열처리했을 때 결정화현상이 관찰되었다.

Abstract

The characteristics of a highly conducting transparent undoped In_2O_3 thin films prepared by Activated Reactive Evaporation method without heating of the substrates have been investigated.

The films showed resistivity $1.7 \times 10^{-3} - 8.0 \times 10^{-3} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$, carrier concentration $3.4 \times 10^{19} - 2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, mobility $12 - 23 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, optical bandgap 3.35 eV and transmittance above 80% at the wavelength range of 400-800nm.

The infrared transmittance of In_2O_3 films could be measured by deposition on the KBr pellet as substrate and was highly increased by post-annealing.

The crystallinity of In_2O_3 thin films after post-annealing above 150°C was better than that of non-annealed.

* 충남대학교 전자공학과

** 국방과학연구소

1. 서 론

플라즈마를 이용한 박막성장 기술은 1963년 소개되었으며 산화물, 탄화물, 질화물 등의 내화물 증착을 위한 새로운 활성화 반응성 증착법(ARE)이 1971년 R. F. Bunshah¹⁾에 의하여 개발되었다.

산화인듐(In_2O_3) 박막은 n형 화합물 반도체로 투명하고 전도성이 우수하기 때문에 태양전지, 액정 표시기, 박막전계형 발광표시기, 가스센서의 전극 그리고 활상소자의 투명 전극재료로 사용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 가시광선에 적외선영역까지 투광성과 전도성을 향상시키기 위하여 In_2O_3 에 주석을 첨가한 ITO(Indium Tin oxide)와 경제성 제고를 위한 ZnO 에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.

In_2O_3 박막은 직접천이형 산화물 반도체로 금지대폭이 상온에서 3.3-3.85eV, 용점 약 780°C, 반사계수 1.9, 유전상수 3.9-4.0, 격자상수 10.117Å인, 체심입방구조를 갖는 결정으로 가시광선과 적외선영역에서 투과율이 우수하며 비저항 $\rho = 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 전자농도 $n = 10^{21} \text{cm}^{-3}$, 이동도 $\mu = 19 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 의 특성을 갖는 전도성 물질이다.^{1,2,3)}

ARE 방법으로 In_2O_3 를 성장시킬 때 기판의 온도를 350°C로 가열하여 $\rho = 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 인 박막은 얻었으나³⁾ Lau 등⁶⁾은 기판을 가열하지 않고도 동일한 특성의 박막을 얻을 수 있음을 발표하여 ARE의 장점을 강조하였다.

본 연구는 우수한 특성을 갖는 In_2O_3 박막을 제조하기 위하여 여러조건에서 박막을 성장시켰다. 기판으로는 적외선, 가시광선, 적외선영역에서 광학적 분석을 위하여 KBr, slide glass, silica glass를 사용하였으며 성장된 박막의 전기 및 광학적 특성은 spectrophotometer, ellipsometer, Hall, XRD 장비로 분석하였다.

2. 실험

활성화 반응성증착을 위한 실험장치(대륙진공 DSVM-300M)는 그림1과 같이 반응가스 주입원, 반응금속의 증발원 그리고 플라즈마 발생을 위한 전자 발생원으로 구성되어 있다.

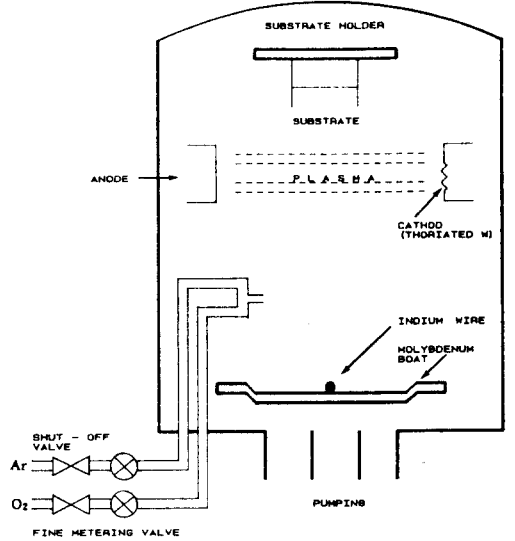


그림 1. ARE 실험장치 구성도
Fig.1. Schematic diagram of the ARE experiment

In(Johnson Matthey, wire ϕ 0.5mm)은 Mo boat를 사용하여 증발시켰으며 플라즈마 및 반응물질의 활성화를 위한 열전자 방출 필라멘트(Anelva, 10V, 25A)는 thoriated tungsten wire를 사용하였고 열전자 방출은 외부 교류전압으로 제어하였다. Ar과 O_2 가스는 가스필터(Alltech associates 8121-30)를 거쳐 On/Off밸브 및 fine metering 밸브(Nupro SS-4BK, flow coefficient $C_v = 0.004$)로서 반응챔버 내의 부분압을 제어하였고 양극과 음극 사이의 전압은 전원공급기(Ed engineering ED-1005)를 사용하여 80V_{dc}로 고정시켰다. In_2O_3 박막성장시 기판재질로는 자외선, 가시광선 그리고 적외선에 대한 광학적 특성 분석을 위하여 각각 silica glass(Thomas scientific 6686-U20), ultra frost slide glass (Clay Adams 3056)와 microscope cover glass(Riwha optical) 및 KBr 기판(ϕ 10mm)을 만들어 사용하였다. 기판표면의 상태는 In_2O_3 박막의 결정성 및 부착성 등에 큰 영향을 주므로 기판의 세척은 trichloroethylene, alcohol을 이용한 초음파 세척을 하고나서 DI water로 닦은후 oven에서 건조시켰다. KBr 기판은 흡습성이 강하기 때문에 항상 silica gel이 담겨있는 병에 보관하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 적외선 투과특성

KBr 기판에 성장된 In₂O₃ 박막의 적외선(3-20μm) 투과도는 FT-IR spectrophotometer(Perkin-Elmer 1600)를 사용하여 측정하였다. KBr은 적외선영역에서 광투과가 좋고 특성피크(Peak)가 나타나지 않기 때문에⁵⁾ 재질로 선택하였으며 고압 프레스를 이용하여 표면상태가 양호한 disk pellet(φ 10mm)으로 만들어 slide glass 기판과 동시에 In₂O₃ 박막성장을 실시하였다. 그림2는 KBr 기판에 증착된 박막의 두께에 따른 적외선 투과도를 측정된 결과로서 In₂O₃의 특성 피크가 나타나

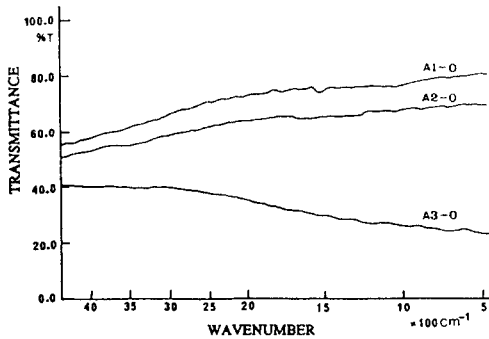


그림2. In₂O₃ 박막의 두께에 대한 적외선 투과특성

Fig.2. IR transmittance for the different thickness of In₂O₃ thin films

지 않았다. 이는 적외선 파장보다 박막두께가 얇아 특성 피크가 관찰되지 않는 것으로 판단된다. 박막성장 후 열처리하는 표1과 같이 100°C, 350°C에서 30분동안 실시하였다. 표1에서 A1은 KBr만의 시편, A2와 A3는 각각 713Å, 890Å의 In₂O₃가 성장된 시편을 나타내며, 열처리 후 적외선 투과특성은 그림 3, 4와 같이 향상되었다. KBr 기판의 열처리 효과는 그림 5와 같이 무시할 수 있을 정도로 변화가 없는 것으로 보아 이는 In₂O₃ 박막의 열처리 효과에 의한 결정화에 따라 투과 특성이 향상된 것으로 생각된다.

3-2. 가시광선 및 자외선 투과특성

그림 6은 UV-VIS spectrophotometer (Varian DMS 2000)을 이용하여 가시광선에서 자외선 영역까지의 투과특성을 나타낸 것

표1. 적외선 투과도 측정을 위한 KBr/KBr-In₂O₃의 열처리 조건

Table 1. The annealing condition of KBr/KBr-In₂O₃ thin film for IR transmittance

Condition	KBr	KBr-In ₂ O ₃	
As grown	A1-0	A2-0	A3-0
30min.at 100°C	A1-100	A2-100	A3-100
30min.at 350°C	A1-350	A2-350	A3-350
Thickness of In ₂ O ₃ (Å)		713	890

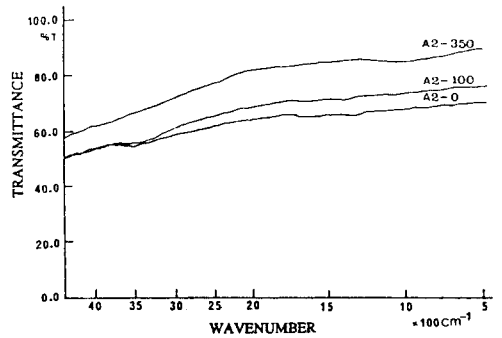


그림3. 열처리한 In₂O₃ 박막(713Å)의 적외선 투과특성

Fig.3. IR Transmittance of the annealed In₂O₃ thin film(713Å)

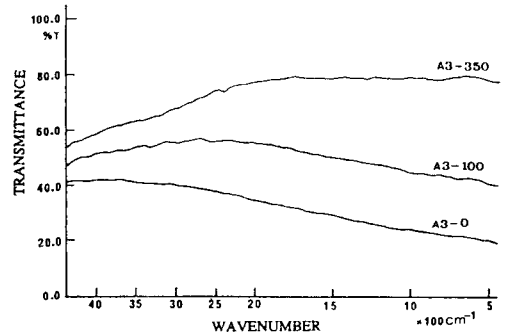


그림4. 열처리한 In₂O₃ 박막(890Å)의 적외선 투과특성

Fig.4. IR Transmittance of the annealed In₂O₃ thin film(890Å)

이다.

가시광선(800~400nm)과 자외선(400~

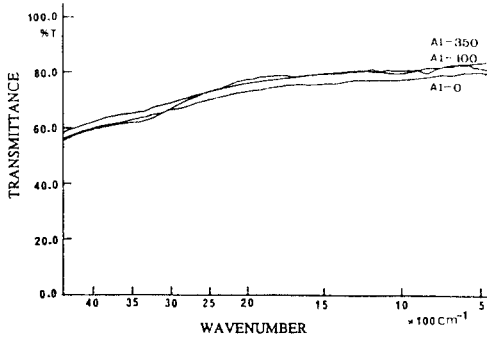


그림5. 열처리한 KBr 펠렛의 적외선 투과특성

Fig.5. IR Transmittance of the annealed KBr pellets

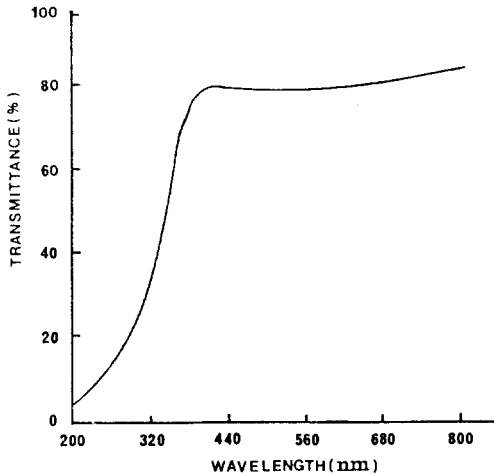


그림6. In₂O₃ 박막의 자외선과 가시광선 투과특성

Fig.6. UV-VIS Transmittance of In₂O₃ film

200nm)의 투과특성을 알아보기 위한 기판으로는 왜곡없이 자외선과 가시광선을 투과시키는 optically polished silica glass(Thomas Scientific 6686-U 20)를 사용하였다.

가시광선 영역에서 투과는 양호하였고 자외선 영역에서는 파장이 짧아질수록 흡수가 강하게 일어났다. 이는 In₂O₃의 금지대 폭(band gap)에 해당되는 에너지 부터 박막에서 광흡수가 급격히 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 그림 6의 변곡점으로 부터 에너지 폭을 계산하면 약 3.35eV로 문헌값²⁾과 잘 일치하였다.

3-3. 전기적 특성

비저항(specific resistivity), 이동도(mobility) 및 전하운반자 농도(carrier concentration)는 van der Pauw 방법을 이용한 Hall effect measurement system(Bio-Rad, Poalon HL5200)을 사용하여 측정하였다.

Hall 효과 측정을 위한 전극물질은 Ag paste를 사용하였고 Au wire(φ 2mil)로 연결하였으며 curve tracer(TEK 577/D2)로 I-V를 측정하여 ohmic contact가 되었는지 확인하였다. In₂O₃ 박막과 Ag는 ohmic contact가 잘 형성되었으며 측정결과는 그림 7과 같다.

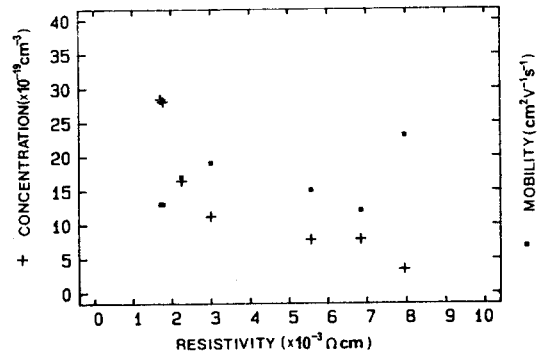


그림7. In₂O₃ 박막의 비저항에 대한 전하운반자 농도 및 이동도

Fig.7. The plots of carrier concentration, mobility vs. specific resistivity of In₂O₃ thin films.

비저항이 커짐에 따라 전하운반자 농도는 역비례하였다. 이동도는 12~23cm²·V⁻¹·sec⁻¹로 기판을 200℃로 가열하면서 성장시켰을 때 38cm²·V⁻¹·sec⁻¹ 보다는 작았다. 이는 박막성장 온도가 높을수록 결정성 향상과 더불어 이동도가 증가한 것으로 판단된다.

3-4. XRD 분석

박막의 결정성을 알아보기 위하여 X-ray diffractometer(Jeol JDX-8030)를 사용하여 회절무늬를 관찰하였다. 박막을 성장시킬 때 플라즈마에 의한 기판의 온도가 약 90℃ 정도 상승 됨에도 열처리를 하지않은 박막은 그림 8(a)과 같이 아무 피크도 나타나지 않는 것으로 보아 비정질 상태로 박막이 성장된 것으로 판단된다. 그러나, 박막 증착시 기판의 온도를 350℃ 정도로 가열하면 회절무늬가 관찰되는 것으로 보고⁶⁾되었기 때문에 결정성 향상 효과를 조사하기 위하여 열처리를 실시하였다.

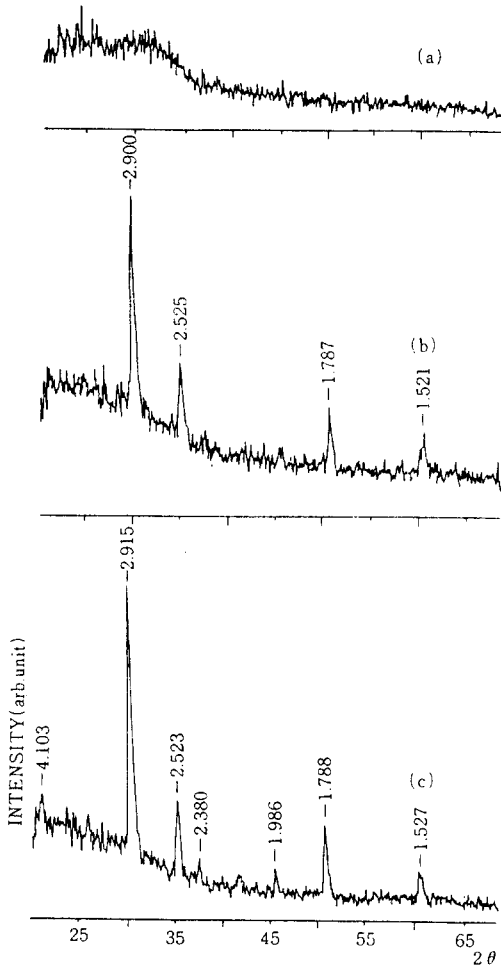


그림8. In₂O₃ 박막의 X-ray 회절 무늬
 Fig.8. X-ray diffraction pattern of In₂O₃ thin film
 (a) as grown, (b) 150°C, (c) 450°C, 30min

회절무늬에서 피크의 강도는 박막의 두께에 따라서 변할 수 있기 때문에 시료를 6조각내어 전기로(Lindberg model 59394)에서 열처리를 실시하였고 열처리 후의 회절 무늬는 그림 8(b)와 같이 150°C부터 관찰할 수 있었으며 그림 8(c)는 450°C에서 열처리한 것으로 열처리 온도상승과 더불어 In₂O₃의 특성 피크를 더 잘 관찰할 수가 있었다. 이는 열처리 효과에 의하여 grain의 크기가 더 커졌기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

기판을 가열시키지 않은 상온 ARE 방법으로 In₂O₃ 박막을 성장시키고 그 특성 분석을 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 가. Ar과 O₂의 분압조절로 플라즈마 상태를 유지시켜 전도성 투명 박막을 얻을 수 있었다. In₂O₃ 박막은 n형으로 비저항 1.7 × 10⁻³ - 8.0 × 10⁻³ Ω·cm, carrier 농도 3.4 × 10¹⁹ - 2.8 × 10²⁰ cm⁻³, 이동도 12 - 23 cm²/V·sec 이었고 이러한 박막의 가시광선 투과율은 80% 이상이었으며 적외선 투과특성은 양호하였다.
- 나. KBr 기판을 사용하여 In₂O₃ 박막의 적외선 투과특성을 관찰할 수 있었으며 적외선 투과율은 열처리에 따라 향상되었다.
- 다. 자외선영역은 370nm 정도에서 absorption edge가 생겼으며 그에 따른 band gap 에너지는 3.35eV였다.
- 라. XRD 분석결과 기판을 별도로 가열하지 않고 박막을 성장시켰을 때 결정상태는 비정질이었으며 450°C에서 열처리를 했을 때 좋은 박막상태임을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) 왕진석, 활성화된 반응성 증발에 의한 In₂O₃ 박막의 성장, 충남대학교(1990).
- 2) 진춘생, 김익년, 우호환, 전기학회 논문집 제40권 제5호(1991) 515-523.
- 3) C. A. Pan and T. P. Ma, J. Electro. Mater., 10(1981) 163-165.
- 4) R. F. Bunshah and A. C. Raghuram, J. Vac. Technol., 9(1973) 1385.
- 5) G. W. Ewing, Instrumental Methods of Chemical Analysis, 4th edition New York, McGraw-Hill Book Co., (1975) 106
- 6) W. S. Lau and S. J. Fonash, J. of Electro. Mater., 16(1987).

(1992년 5월 30일 접수)



최명진

1955년 9월 21일생, 1977년 2월 인하대 졸업, 1984년 8월 건국대 화학과 석사, 1992년 2월 충남대 전자공학과 석사, 1992년 현재 충남대 전자공학과 박사과정, 국방과학연구소 선임연구원.



정진원

1944년 1월 20일생, 1967년 2월 육사 졸업, 1982년 6월 미 해군대학원 물리학과 석사, 1986년 7월 콜로라도 주립대학원 전자공학과 박사과정 수료, 1988년~현재 충남대 전자공학과 박사과정 수료, 1992년

현재 국방과학연구소 선임연구원.



왕진석

1945년 6월 23일생, 1972년 2월 연세대 전기공학과 졸업, 1974년 2월 연세대 전자공학과 석사, 1981년 2월 연세대 전자공학과 (공박), 1982년~1983년 7월 Penn Stat. Univ. Post-doctor, 1975년~1992년 현재

충남대 전자공학과 교수.