

산화아연 박막의 전기저항률 변화에 관한 연구

논문

11-8-4

A Study on Electrical Resistivity Variation of Zinc Oxide Thin Film

정운조*, 박계춘**

(Woon-Jo Jeong, Gye-Choon Park)

Abstract

ZnO thin film had been deposited on the glass by sputtering method, and the electrical and structural properties were investigated. When the rf power was 180 W and sputtering pressure was 10 mTorr at room temperature, Al-doped ZnO thin film had the lowest resistivity($1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$), and then carrier concentration and Hall mobility were $6.27 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ and $22.04 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, respectively. The undoped ZnO thin film had about $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ resistivity when oxygen content was 10 % or more at room temperature. When the oxygen content was 50 % and below and sputtering pressure was $1.0 \times 10^{-1} \text{ Torr}$, the surface morphology of thin film observed by SEM was overall uniform.

Key Words(주요용어) : Thin film(박막), Resistivity(저항률), Hall mobility(홀 이동도), Carrier concentration (캐리어 농도)

1. 서 론

ZnO는 다양한 전기적, 광학적 그리고 탄성파적인 성질 때문에 현재 여러 응용 분야에서 각광을 받고 있는 재료 중의 하나이다. 그 넓은 응용 분야로서는 광전 소자나 평판 표시 소자에 대한 투명 전도성 박막, 계기 판넬에 대한 정전 방지 코팅, 또한 ZnO의 강한 압전 특성을 이용한 음향-광학 소자(acousto-optical device), 음향-전자 소자(acousto-electronic device), SAW 소자(surface acoustic wave device), BAW 소자(bulk acoustic wave device)등을 들 수 있다.^{1~9)}

ZnO는 그 성분 조성 및 제조 조건에 따라 저항률이 폭 넓게 변화하는 성질을 갖는데, 화학양론적(Stoichiometric)인 조성을 갖는 벌크 상태의 ZnO는 원래 고저항체로서 최대 $10^{25} \Omega \cdot \text{cm}$ 까지의 저항률 값을 갖게 되는데, 이를 박막화 시키는 과정에서 Al, In 등과 같은 전도성 물질을 미량 첨가하게 되면 투

명 전도막으로서 이용할 수 있는 저 저항률이 쉽게 얻어질 수 있고, Li를 첨가하거나 혹은 반응성 스퍼터링법을 사용하게 되면 압전 소자로서 응용 가능한 약 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 정도의 고 저항률이 달성한다.¹⁰⁾

저 저항률의 ZnO 박막은 투명 전도막으로 이용할 수 있는데, 높은 광투과율과 더불어 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 정도의 낮은 저항률이 달성된다면 현재 상용되고 있는 ITO를 대체할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 ZnO는 압전성을 유지하면서 박막화할 수 있는 많지 않은 물질 중의 하나인데, 이 박막이 양호한 압전성을 가지려면 c 축이 기판상에 수직으로 배향하고 그 편차가 6° 이하일 것이 요구되며, 저항률은 적어도 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상이 되어야 한다.¹¹⁾

본 연구에서는 고주파 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 ZnO 박막의 저항률을 최저로부터 최고까지 달성하여, 상술한 소자로 응용할 수 있도록 하는데 그 목표를 두었다. 또한 스퍼터링 막질에 크게 영향을 미치게 되는 여러 스퍼터링 변수들 중 고주파 전력, 기판온도 및 스퍼터링 압력을 변화시켜 그 최적조건을 도출하였고, 이와 같이 제조한 ZnO 박막의 구조적 및 전기적 특성을 분석하였다.

* : 한려대학교 정보통신학과

** : 목포대학교 공대 전기공학과

(전남 광양시 광양읍 덕례리 199-4, Fax:0667-761-6709,

E-mail : jwjhnl@hlu.hanlyo.ac.kr)

1998년 3월 16일 접수, 1998년 7월 2일 심사완료

2. 실험 및 방법

ZnO 박막을 고주파 마그네트론 스퍼터링 법으로 형성하기 위한 선행 작업으로 타겟을 제작하여야 하는데, 그 제조 과정은 일반적인 세라믹 제조 공정으로 혼합, 하소, 분쇄, 성형의 과정을 거쳐 전기로에서 800~1300 °C의 온도로 소결하였다. 저 저항률을 갖는 ZnO 박막을 얻기 위해 99.999 % 순도의 ZnO 분말(CERAC 사)에 99.99 % 순도의 Al₂O₃ 분말을 2 wt% 첨가하여 고온에서 소결하였고, 고 저항률의 ZnO는 불순물이 첨가되지 않은 ZnO 분말을 성형하여 비교적 저온에서 소결하여 직경 2 인치, 두께 1/4 인치의 타겟을 제작하였다.

스퍼터링법에 의한 ZnO 박막 증착시 최적 조건을 도출하기 위해 고주파 전력(60~300 W), 가스 압력(10~100 mTorr), 기판 온도(R.T.~400 °C) 및 가스 조성을 변화시켰다. 기판은 유리(Corning 7059)를 사용했으며, 기판과 타겟사이의 거리는 약 5 cm 로 하여 평행하게 배치하였다. 이때 원하지 않는 조건에서 스퍼터 되는 것을 방지하기 위해 기판과 타겟사이에 셔터를 설치하였다. 각 스퍼터 조건에서의 증착률은 두께 컨트롤러(STM-100/MF, Sycon)를 사용하여 조절하였고, 보다 정확한 두께 보정을 위해 단면 형상 측정 장치(Dektak 3, USA)로 확인하였다. ZnO 박막의 저항률은 저 저항 영역에서는 4탐침 장치(SR1000, Chang-Min Tech.), 고 저항 영역은 일렉트로미터(610C, Keithley)를 사용하여 상온에서 측정하였다. 시편의 비대칭성과 전극 접촉부의 불균일성의 영향을 줄이기 위해 시편의 각 위치에 따른 저항을 10회 반복 측정하여 그 평균값을 취하였다. 또한 ZnO의 저항률은 그 화학 양론적 조성비에 크게 의존하게 되는데, ESCA(SSX-100, Surface Science Instrument Co.) 분석으로 Zn과 O의 비를 조사하여 측정된 저항값과 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 증착률의 변화

스퍼터링 수율이나 증착률은 이온 에너지에 따라 변화하게 되는데, 그 이온 에너지는 인가된 가속 전압으로 조절할 수 있다. 그림 1은 고주파 전력에 따른 ZnO 박막의 증착률을 나타내고 있는데, 가스 압력에 따라 크기의 차이는 있지만 고주파 전력에 따라 거의 선형적으로 변화하고 있음을 알 수 있고, 이는 고주파 전력이 증가하면 타겟에 입사하는 아

르곤 이온의 에너지가 커지게 되고, 그에 따라 스퍼

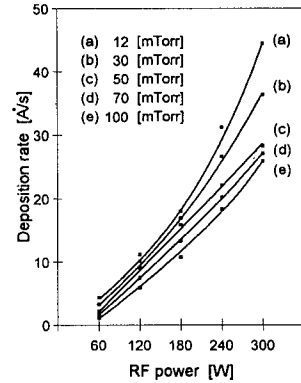


그림 1. 증착률의 고주파 전력에 대한 의존성
Fig. 1. Dependence of deposition rate on rf power.

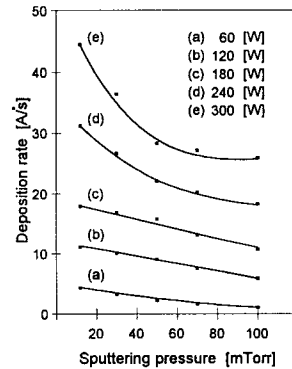


그림 2. 증착률의 스퍼터링 압력에 대한 의존성
Fig. 2. Dependence of deposition rate on sputtering pressure.

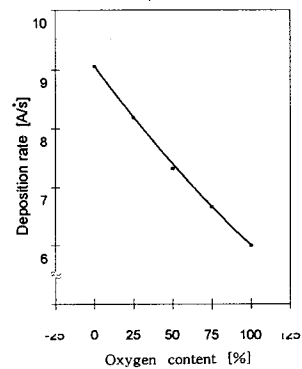


그림 3. 증착률의 산소함량에 대한 의존성
Fig. 3. Dependence of deposition rate on oxygen content.

터 수율이 상승되어 결국 증착 속도의 증가를 초래한다고 생각된다. 그림 2는 산소가 함유되지 않았을 때 스퍼터링 압력과 증착률의 관계로서 이 경우에는 반대로 스퍼터링 압력이 증가할수록 증착률은 감소하고 있다. 그 이유는 스퍼터링 압력이 높을수록 즉, 챔버내로 유입하는 기체의 양이 많을수록 스퍼터된 입자들이 기판까지 도달하는 통로를 차단하게 되는 확률이 커지기 때문이다. 그림 3은 120 W의 고주파 전력과 5.0×10^{-2} Torr의 압력에서 아르곤과 산소의 조성비를 변화시켜 그에 따른 증착률과의 관계를 나타냈다. 산소의 함량을 0, 25, 50, 75, 100 %로 변화시키기에 따라 증착률은 감소하게 되는데 이는 산소가 아르곤에 비해 성능이 떨어지는 스퍼터 가스임을 의미한다. 챔버내의 산소 함량이 증가하면, 높은 임피던스의 플라즈마가 형성되고 또한 산소가 타겟 표면에 작용하여 타겟의 산화도가 증가하여 스퍼터링 수율이 떨어지므로 그에 따라 막의 형성 속도가 감소하는 것으로 생각된다.¹²⁾

3.2 불순물이 첨가된 ZnO 박막의 저항률

그림 4는 고주파 전력과 기판 온도에 따른 Al-doped ZnO 박막의 전기 저항률의 변화를 나타냈다. 이 때, 증착 조건은 막의 두께를 5,000 Å으로 하였으며 가스 압력은 10 mTorr로 유지하였다. 그림에서 기판온도를 가하지 않았을 때가 가장 낮은 전기 저항률이 나타남을 알 수 있는데, 이는 Minami¹³⁾ 등 여러 연구자들의 결과와 일치하고 있다. 기판에 열을 가하지 않았을 때 고주파 전력이 180 W까지는 저항률이 점점 감소하여 $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 까지 도달하였으나, 그 이상의 고주파 전력에서는 약간 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이에 대한 전도 기구를 규명하기 위해 홀 효과 측정장치를 사용하여 캐리어 농도와 홀 이동도를 구하고 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림에서 180 W까지의 고주파 전력에서는 일반적인 관계식 $\rho = \frac{1}{en\mu}$ 에 따라 캐리어 농도와 홀 이동도가 증가할수록 저항률은 감소하는 경향을 나타내며, 180 W의 고주파 전력에서 캐리어 농도 및 홀 이동도는 각각 $6.27 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 과 $22.04 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이었다. 여러 연구자들에 의한 투명 전도막의 전도 메커니즘은 크게 두가지로 분류되는데, 산소 결핍에 의한 진성 캐리어 발생과 불순물 도핑에 의한 외인성 캐리어 발생이다. 본 연구의 결과에 의하면 전기전도도의 향상을 초래하는 캐리어의 발생은 후자의 영향이 더 큰 것 같다. 불순물이 첨가되지 않은 타겟을 똑같은 조건에서 스퍼터하였을 경

우에 약간의 전도도의 증가는 관찰되지만, 불순물이 도핑된 경우처럼 비약적인 전도도의 향상은 나타나지 않았다. 향후 심층적인 연구가 필요하겠지만, 본 연구에서는 산소 결핍보다는 불순물 도핑이 캐리어 발생의 주된 요인인 것으로 생각된다. 또한 180 W 이상의 고주파 전력에서는 캐리어 농도와 홀 이동도가 모두 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 고주파 전력이 높아질수록 Al 혹은 과잉 Zn가 결정 입계에 트랩될 수 있는 확률이 높아지기 때문이라 생각된다.

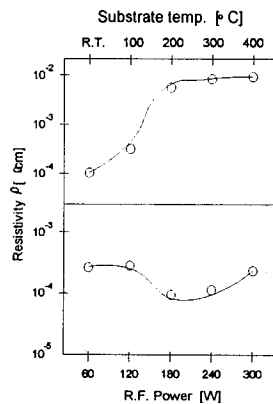


그림 4. ZnO 박막의 고주파 전력과 기판온도에 대한 저항률 의존성

Fig. 4. Resistivity of ZnO thin film for rf power and substrate temperature.

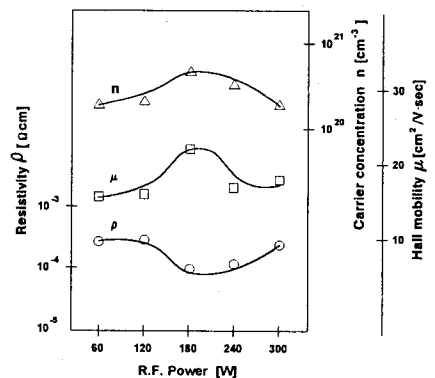


그림 5. ZnO 박막의 고주파 전력에 대한 저항률, 캐리어 농도 및 홀 이동도 의존성

Fig. 5. R.F. power dependence of resistivity, carrier concentration and hall mobility of ZnO films.

3.3 불순물이 첨가되지 않은 ZnO 박막의 저항률

아르곤과 산소의 조성비에 따른 undoped ZnO 박막의 저항값을 일렉트로미터로 측정하여 그림 6에 나타냈다. 그림에서 알 수 있듯이 스퍼터링 중에 산소가 주입되지 않았을 경우, 즉 순수한 Ar 가스 분위기에서 ZnO가 성장된 경우에는 약 $4 \times 10^5 \Omega$ 의 비교적 낮은 저항값을 갖지만 10 % 이상의 산소가 주입되었을 경우에는 산소 함량에 관계없이 약 $8.1 \times 10^9 \Omega$ 정도의 높은 저항치를 나타내고 있다. 이를 그 면적과 두께를 고려하여 환산하면 약 $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 정도의 아주 높은 저항률 값이 된다. 산소의 함량에 관계없이 거의 일정한 저항치가 나타나는 것은 미량의 산소가 주입되더라도 그 때 형성되는 ZnO는 거의 화학 양론적인 조성을 가지기 때문이라고 생각되며, 이를 뒷받침하는 근거는 표 1에 보인 ESCA 분석 결과이다.

그림 7에는 기판 온도를 변화시켰을 때의 undoped ZnO 박막의 저항값을 보였는데, 전체적으로 $10^8 \Omega$ 이상의 높은 저항치를 나타내지만 특히 기판 온도를 주지 않았을 때가 가장 높은 저항치를 얻을 수 있었다. 이러한 현상이 나타나는 것은 200 °C 이상의 기판 온도는 오히려 증착된 박막의 re-sputter를 초래하여 박막내에 포함되는 산소 함량이 감소하기 때문이라 생각되며, 표 1의 ESCA 분석 결과도 이와 일치하고 있다.

3.4 ESCA에 의한 undoped ZnO의 성분 분석

스퍼터링 가스 중의 산소 함량은 필름의 적절한 화학 양론적 조성을 유지하는데 큰 역할을 하게 된다. 타겟으로부터 스퍼터되는 물질은 ZnO, Zn^{2+} , O^- 상태로 존재하기 때문에, 외부로부터 산소의 도입이 없다면 기판 상에 형성되는 ZnO는 Zn 원자의 과잉 또는 산소의 결핍으로 인해 그 전기 전도도가 타겟보다 향상되고 그 성분은 화학 양론적 조성에서 벗어날 수 있다. 그러나, 여기에 외부로부터 여분의 산소가 스퍼터링 시스템에 공급되면 기판상에 형성되는 ZnO 박막중의 과잉 Zn 원자들은 그 비율이 감소하게 되고 화학 양론적 조성보다 가까워지게 될 것이다.

X선 에너지 흡수에 따라 광전자가 발생하는 ESCA 장치로부터 각 성분의 결합 에너지에서 나타나는 감도와 정규 면적을 얻었으며, 다음과 같은 정량분석의 식을 사용하여 피크 면적의 관계로부터 각 원소 성분을 구할 수 있다.

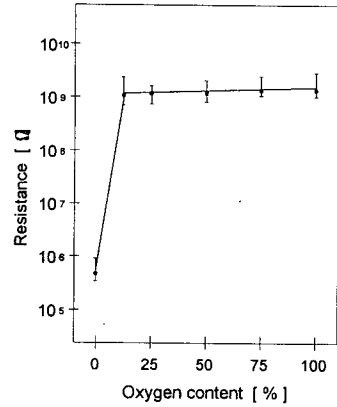


그림 6. ZnO 박막의 산소 함량에 대한 전기 저항 의존성

Fig. 6. Resistance of ZnO thin film by oxygen content.

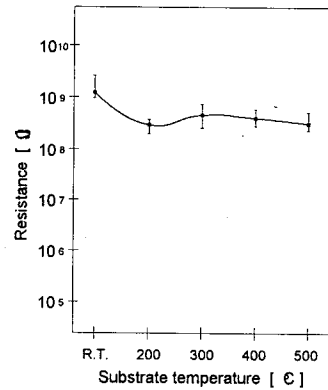


그림 7. ZnO 박막의 기판 온도에 대한 전기 저항 의존성

Fig. 7. Resistance of ZnO thin film by substrate temperature.

$$C_x = \frac{A_x/S_x}{\sum_i (A_i/S_i)} \times 100 \text{ [Atom\%]} \dots (1)$$

여기에서, A_i 는 원소 i 의 정규 면적이고 S_i 는 원소 i 의 감도이다.

식 (1)에 의해 계산된 Zn과 산소의 성분비를 표 1에 나타냈다.

Table 1. Zinc oxide thin film analyzed by ESCA

Substrate Temp.[°C]	Gas Composition	Measured Value by ESCA [atom%] Zn : O
	Ratio [%] Ar : O ₂	
R.T.	100 : 0	1 : 0.72
R.T.	90 : 10	1 : 0.90
R.T.	75 : 25	1 : 0.94
R.T.	50 : 50	1 : 0.92
R.T.	25 : 75	1 : 0.95
R.T.	0 : 100	1 : 0.97
R.T.	90 : 10	1 : 0.92
200	90 : 10	1 : 0.83
300	90 : 10	1 : 0.85
400	90 : 10	1 : 0.87
500	90 : 10	1 : 0.80

3.5 undoped ZnO 박막의 미세구조

그림 8은 각각의 산소 함량에서 형성된 ZnO 필름의 표면에 대한 전자 현미경 사진이다. (a)는 스퍼터링 가스 중에 산소가 포함되지 않았을 때의 표면 형상으로서 결정립(grain)의 크기는 약 300 nm 정도이다. (b), (c)는 스퍼터링 가스 중에 산소가 포함되었을 경우로서 산소 함량이 50%까지는 결정립의 크기가 오히려 감소하여 약 100 nm 이하의 미세한 구조를 보이지만, 그 이상의 산소 함량에서는 결정립의 크기는 다시 증가하고 있고 각 결정립은 불균일하게 성장한 모습을 나타낸다. 이로부터 ZnO 박막의 화학 양론적인 조성을 얻기 위해 스퍼터링 가스 중에 의도적으로 주입한 산소의 함량은 그 표면 형상을 고려해 볼 때 50% 이하가 적정한 것으로 판단된다.

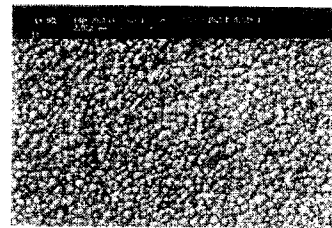
3.6 undoped ZnO 박막의 c축 배향성

ZnO는 c축 방향의 압전정수인 e_{33} 가 가장 크므로 c축 방향의 압전성이 실제의 응용에 사용된다. 따라서 ZnO 박막은 단결정막이 아니더라도 c축이 기판에 수직으로 배향된 막이면 압전 박막으로 사용할 수 있고, 압전 박막으로 ZnO를 이용할 때 가장 중요한 특성 가운데의 하나가 바로 c축 배향성이다.

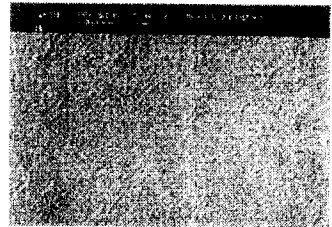
박막의 결정성을 판정하기 위해서는 시편을 고정하고 결정면의 상대적인 회절 강도를 측정하여 결

정 상태를 분석하는 XRD가 행해진다. 그러나 이러한 일반적인 측정 방법은 증착된 박막의 기판에 수직인 방향과의 배열 정도를 나타내지는 못하는데, 이를 측정하기 위해 (002) 면이 나타나는 2θ 지점에 검출기를 고정시키고 측정할 시편을 회전시키면 가우시안 분포의 곡선을 얻을 수 있는데 이를 rocking curve라 한다. 이 때 이 곡선의 표준편차를 계산하여 박막의 c축 방향이 기판에 어느 정도 수직 한가를 판단할 수 있다.

그림 9에 ZnO 박막의 산소 함량에 따른 rocking curve를 나타냈는데, 그 표준 편차 값은 전체적으로 5° 이하로서 매우 뛰어난 c축 배향성을 나타내었다. 이 때 사용된 고주파 전력은 120W, 스퍼터링 가스 압력은 7×10^{-2} Torr 였다.



(a) 0 %



(b) 50 %



(c) 100 %

그림 8. ZnO 박막의 산소 함량에 대한 전자 현미경 사진
Fig. 8. SEM of ZnO film by oxygen content.

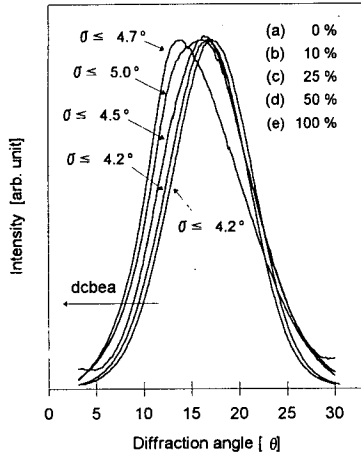


그림 9. ZnO 박막의 산소 함량에 대한 rocking curve
Fig. 9. Rocking curves of ZnO film by oxygen content.

4. 결 론

2 wt%의 Al_2O_3 가 첨가된 ZnO 타겟과 불순물이 첨가되지 않은 ZnO 타겟을 제작하고, 고주파 마그네트론 스퍼터링 방법으로 유리(Corning 7059) 기판상에 증착하였다. 이때 고주파 전력, 기판온도, 스퍼터링 압력 및 산소 함량에 따른 저항률의 변화를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Al-doped ZnO 박막의 저항률은 고주파 전력 180 W에서 최소값 $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 에 도달하였으나 그 이상의 전력에서는 결정 입계에 트랩 등의 현상으로 인해 오히려 상승하였다. 이때의 기판 온도는 실온이었고, 스퍼터링 압력은 10 mTorr, 박막 두께는 5,000 Å 이었다.

2) Undoped ZnO 박막의 저항률은 실온에서 10% 이상의 산소를 주입했을 때 $10^{14} \Omega \cdot cm$ 의 높은 저항률 값을 얻을 수 있었고, rocking curve에 의한 표준 편차 값은 5° 이내로서 뛰어난 c축 배향성을 나타내었다.

3) 전자 현미경으로 관측한 ZnO 박막의 결정립 구조는 50% 이하의 산소 함량과 1.0×10^{-1} Torr의 스퍼터링 압력으로 실온으로 증착하였을 때 전반적으로 고르게 형성되었다.

5. 참 고 문 헌

1. K.L.Chopra, S.Major and D.K.Pandya, *Thin Solid Films*, Vol.102, pp.1-46, 1983.
2. K.Tabuchi, W. Wenas, A. Yamada, *Jpn J. Appl.Phys.*, Vol.32, Part 1, No.9A, pp.3764-3769, 1993.
3. M. Kadota, T. Kasanami & M. Minakata, *Jpn.J.Appl.Phys.*, Vol.32, No.5B, pp.2341-2345, 1993.
4. K.Tominaga, Y.Sueyoshi, C.Munfei & Y.Shin tani, *Jpn.J.Appl.Phys.*, Vol.32, part1, No.9B, pp.4131-4135, 1993.
5. T. Minami, H. Sato and S.Tacata, *Jpn.J.Appl. Phys.*, Vol.31, No.8A, pp.L1106-L1109, 1992.
6. 南 内 嗣, *應用物理*, 第 61卷12號, pp.1255-1258, 1992.
7. S.Ghosh, et al., *Thin Solid Films*, Vol.205, pp.64-68, 1991.
8. T. Minami, et al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 25, No.9, pp.776-779, 1986.
9. A.Sarkar, et al., *Thin Solid Films*, Vol.204, pp.255-264, 1993.
10. 田畑三郎, “透明導電フィルムの製造と應用”, シ-エムシ-, 1986.
11. F.S.Hickernell, *Proc. IEEE Ultrasonic Symposium*, pp.785-794, 1980.
12. 金原榮, “스파타링그現象”, 東京大學出版會, 1984
13. T. Minami, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.24, No.10, pp. L781-L784, 1985.