

Ne, Ar, Kr 가스를 사용하여 제작한 스퍼터 Gallium 도프 ZnO 박막의 전기적 특성

송풍근[†] · 류봉기* · 김광호*

아오야마 가쿠인 대학 이공학부 화학과

*부산대학교 무기재료공학과

(2002년 8월 8일 접수; 2002년 10월 11일 승인)

Electrical Properties of Sputtered Gallium-doped Zinc Oxide Films Deposited Using Ne, Ar, or Kr Gas

Pung Keun Song[†], Bong Ki Ryu* and Kwang Ho Kim*

Department of Chemistry, College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University,
6-16-1 Chitosedai, Setagaya-ku, Tokyo 157-8572, Japan

*Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received August 8, 2002; Accepted October 11, 2002)

초 록

Ga 첨가된 ZnO(GZO) 박막을 5.7 wt%의 Ga₂O₃를 ZnO에 첨가된 세라믹 GZO 타겟을 사용하여 직류 마그넛 스퍼터에 의해 실온의 유리 기판위에 제작했다. 각각 질량이 서로 다른 Ne, Ar, Kr 가스의 다양한 전압(total gas pressure)에서 제작한 GZO 박막에 대하여, 타겟의 에로전 영역(B영역)과 비에로전 영역(A영역)에 대항하는 박막 영역의 전기적 특성을 조사했다. 가스 종류와 관계없이 B 영역의 대항부분은 비에로전 영역과 비교해서, 홀 이동도와 캐리어 밀도의 감소에 의해 상대적으로 높은 비저항값을 보였다. Ne 가스를 사용한 경우, GZO 박막은 가장 높은 비저항값을 나타낸 반면, Kr 가스를 사용하여 제작한 GZO 박막은 상대적으로 가장 낮은 비저항값을 보였다. GZO 박막의 전기적 특성은 박막의 결정성에 크게 의존하고 있음을 알았으며 박막의 전기적 특성과 결정성의 저하를 일으키는 인자로서 성장중의 박막표면에 충돌하여 박막에 손상을 입히는 고에너지 입자를 들 수 있다. Ne, Ar, Kr 가스의 반사 중성 원자들의 에너지를 Monte Carlo simulation에 의한 계산한 결과는 실험 결과와 잘 일치함을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Gallium-doped ZnO (GZO) films were deposited on soda-lime glass substrate without heating using Ne, Ar, or Kr gas. Electrical properties of GZO films deposited at various total gas pressures were investigated for the film positions corresponding to the erosion region (region B) and outside the erosion region (region A) of the target. Region B showed high resistivity, which was attributed to the decrease in carrier density and Hall mobility, compared to region A. GZO films deposited using Ne gas showed the degradation in resistivity and crystallinity, whereas, GZO films deposited using Kr gas showed the improvement in resistivity and crystallinity. This degradation in film properties could be attributed to the film damage caused by the bombardment of high-energy particles. Especially, the energies of recoiled neutral atoms (Ne⁰, Ar⁰, Kr⁰) calculated by Monte Carlo simulation corresponded to experimental results.

Key words : Gallium doped zinc oxide, DC magnetron sputtering, Transparent conductive oxide, Recoiled neutral atoms, Electrical properties

1. 서 론

투명 전도성 산화물(Transparent Conductive Oxide, TCO)은 태양전지, heat mirror등 다양한 광전자소자의 투명전

극으로서 폭 넓게 사용되고 있다.^{1,2)} 이들 투명 전도성 산화물에 관한 연구는 주로 Sn을 In₂O₃에 치환 고용시킨 ITO와 SnO₂을 중심으로 연구되어 왔다. 그러나, ZnO계의 막은 재원이 풍부하며, 무독성이기 때문에 환경에 유익한 점, 그리고 수소 플라즈마중의 내구성이 뛰어난 점 등을 고려하여, 최근 ITO와 SnO₂에 대체 가능한 TCO로서 주목을 받고 있다.^{3,4)} 불순물을 도프하지 않은 화학 양론 조성의 ZnO 박막은 캐리어 밀도가 매우 낮기 때문에 절연

[†]Corresponding author : Pung Keun Song
E-mail : song@candy.chem.aoyama.ac.jp
Tel : +81-3-5384-111(ext. 23230) Fax : +81-3-5384-6200

체에 가까운 높은 전기 저항을 가진다. 그러나 산소가 조금 부족한 비화학 양론 조성을 가지는 ZnO 박막은 native defect인 산소 공공(oxygen vacancy) 또는 격자간 Zn 원자(interstitial Zn atom)로부터 방출된 전자에 의해 어느 정도의 전도성을 가지게 된다. 그러나, 이들 전도성 ZnO 박막은 대기중 소성 온도의 증가에 따른 산소공공의 소실에 의해, 고온에 있어서 비저항의 급격한 증가가 지적되고 있다. 한편, III족 원소인 Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} 를 Zn^{2+} 의 양이온 자리에 치환 고용시키면, 캐리어 밀도의 증가에 의해 높은 전도성을 가지게 됨은 물론, 고온에 있어서 전기적 특성의 내구성이 크게 개선됨이 보고되어 있다.⁵⁾ 일반적으로, 스퍼터 프로세스는 타겟의 면적에 거의 동일한 사이즈의 대면적에 균일한 제막이 가능하기 때문에 대면적의 건축용 창유리, 혹은 다양한 광전자 소자에 사용되는 투명전극의 대량 생산화 등을 고려해 볼 때, 제막 비용 면에서 상당한 우월성을 가지는 프로세스라고 할 수 있다. 그렇기 때문에 현재 TCO막 생산라인의 대부분은 방전의 안정성과 전원 등의 장치의 설비 비용의 면에서 직류방전을 그리고 제막속도는 제막 비용을 결정하는 가장 중요한 인자중의 하나이기 때문에 제막속도가 높은 마그네트론 스퍼터법을 채용하고 있다. 그러나, 마그네트론 스퍼터의 경우, 가속 이온의 충돌에 의해 집중적으로 스퍼터되는 타겟의 부분, 즉, 에로전 영역(erosion region)에서는 타겟의 구성원소인 스퍼터 원자, 2차 전자외에도 고 에너지 입자들이 방출된다. 고 에너지 입자로서는 타겟의 표면에서 생성되어 캐소드 전압에 의해 기판을 향해 가속되는 산소 음이온, 그리고 캐소드 전압에 의해 가속된 Ar^+ 이온이 중성화되어 기판을 향하는 반사중성 Ar 등이 알려져 있다.⁶⁾ 이들 중 ZnO계 박막에 있어서 산소 음이온의 충격에 의한 박막 물성의 손상에 대해서는 몇 가지의 보고 예⁷⁾가 있다. 그러나 반사중성 Ar 에 의한 박막손상에 대해서는 거의 보고되어 있지 않다. 우리는 질량이 서로 다른 스퍼터 가스로서 Ne, Ar, Kr을 사용하여 제작한 GZO막에 있어서 고 에너지 입자가 박막의 결정성에 미치는 영향에 대하여 보고했다.⁸⁾

본 연구에서는 직류 방전 스퍼터에서 고 에너지 반사중성 입자들(Ne^0 , Ar^0 , Kr^0)이 GZO 박막의 전기적 특성에 미치는 영향에 관하여 보고한다.

2. 실험방법

GZO 박막은 산화물 세라믹 GZO 타겟(doped with 5.7 wt% Ga_2O_3 , packing density; 90% 이상)을 사용하여, 직류 마그네트론 스퍼터법에 의해 유리 기판 위에 제작했다. 타겟의 에로전 영역에서 방출되는 고 에너지 입자들이 성장중인 박막에 미치는 영향을 조사하기 위하여, Fig. 1

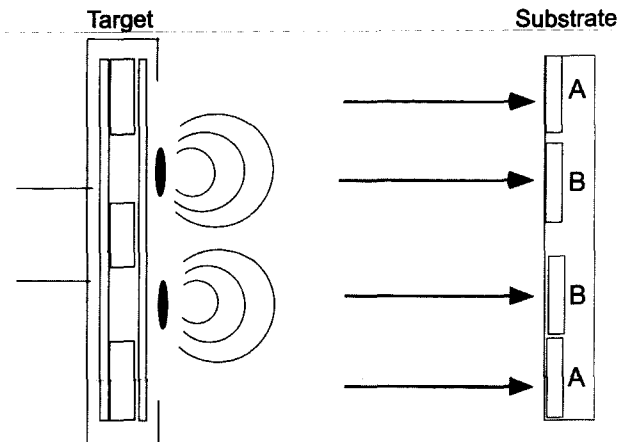


Fig. 1. Schematic illustration of the configuration of the target and the substrate for dc planar magnetron sputtering. The A and B represent substrate positions in front of the outside of the erosion region and the erosion region on the target, respectively.

에 나타난 것과 같이, 기판상에 있어서 타겟 에로전에 대항하는 면과 대항하지 않은 면으로 나뉘어서 각각 박막의 평가를 행했다. 자장강도 150 G의 마그넷을 사용했으며, 타겟과 기판과의 거리는 80 mm로 유지했다. 실온의 기판 온도에서 GZO 박막을 제작할 경우, 박막의 전기적 특성은 챔버의 잔류 H_2O 분압에 크게 의존하기 때문에 실험의 재현성을 높이기 위하여, 챔버의 잔류 H_2O 분압은 4 중극 질량 분석기(Transpector XRP2, Inficon)를 사용하여 1×10^{-3} Pa 이하로 일정하게 유지했다.⁹⁾ 제막에 앞서 타겟 표면의 오염물질의 제거 및 방전의 안정성을 높이기 위하여 “Pre-sputtering”을 20분간 행했다. 박막은 Ne, Ar, Kr을 사용하여 다양한 전압(P_{tot} , 0.25–7.0 Pa)에서 제작했다. 제막중의 P_{tot} 은 절대압력 측정기(Baratron, MKS)를 사용하여 측정했으며, 직류 스퍼터링 전력은 100 W로 유지했다. 일정한 박막의 두께를 얻기 위하여 제막 시간은 조절 되었으며, 박막의 두께는 탐침법의 Dektak3 (VEECO/Sloan Technol.)을 사용하여 측정했다. 박막의 미세구조는 40 kV–20 mA의 $CuK\alpha$ 선을 이용한 XRD법(XRD 6000, Shimadzu)에 의해 각각 측정했다. Scherrer법을 이용하여 X-선 회절 피크의 FWHM으로 부터 결정자 사이즈를 결정하기 위하여 XRD 정밀측정은 0.01° 의 스텝 간격으로 step-scan mode에 의해 실행되었다.¹⁰⁾ 회절 피크에 있어서 $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ 의 이중 피크는 순수한 $K\alpha_1$ 선에 의한 회절 피크를 얻기 위하여 Rachinger법에 의해 분리되었다. GZO 박막의 전기적 특성, 즉 비저항(resistivity, ρ), 홀 이동도(Hall mobility, μ), 캐리어 밀도(carrier density, n)는 홀 효과 측정법과 4단심법(HL 550PC, Bio-rad)을 이용하여 측정했다.

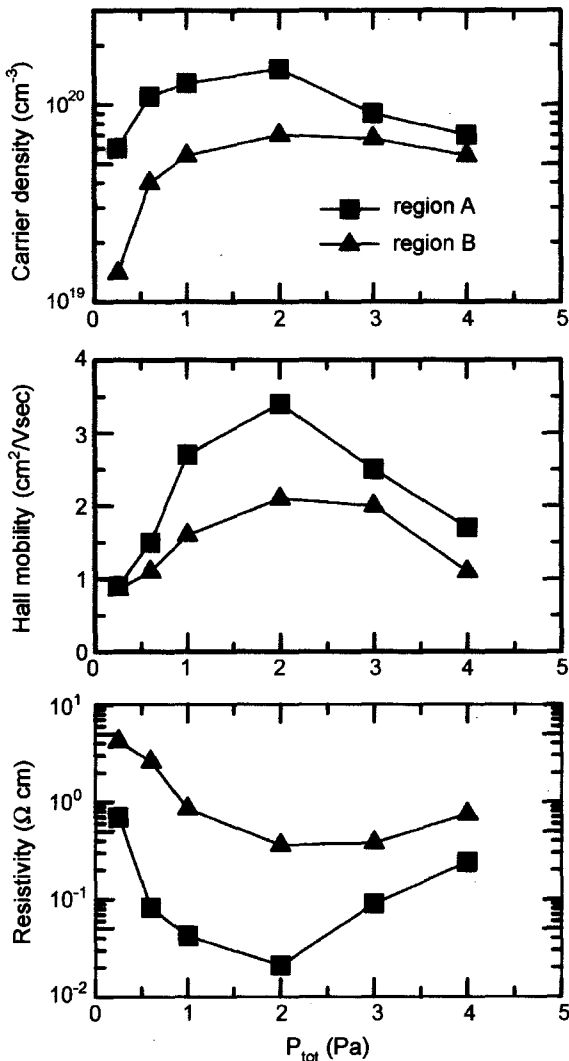


Fig. 2. Carrier density, Hall mobility, resistivity of GZO films deposited using Ar gas under various total gas pressures (P_{tot}). Squares and triangles represent region A and region B, respectively.

3. 결 과

3.1. Ar 가스에 의한 제막

Fig. 2는 기관가열 없이 Ar 가스를 사용하여 0.25 Pa~4.0 Pa의 다양한 전압(P_{tot} , total gas pressure)에서 제작한 GZO 박막에 대한 실온에 있어서의 전기적 특성(캐리어 밀도, 홀 이동도, 비저항)을 나타낸다. Fig. 1에 있어서의 타겟의 비에로전과 에로전 영역에 대응하는 박막의 부분 즉, region A와 region B에 대한 결과를 나타낸다. 캐리어 밀도의 경우, P_{tot} 의 증가와 함께 2.0 Pa까지는 증가하지만 2.0 Pa 이상에서는 다시 감소했다. 이러한 경향은 영역 A, B에서 모두 관찰할 수 있었다. 그러나, 영역 A는 영역 B와 비교해서 상대적으로 높은 캐리어 밀도를 보였으며,

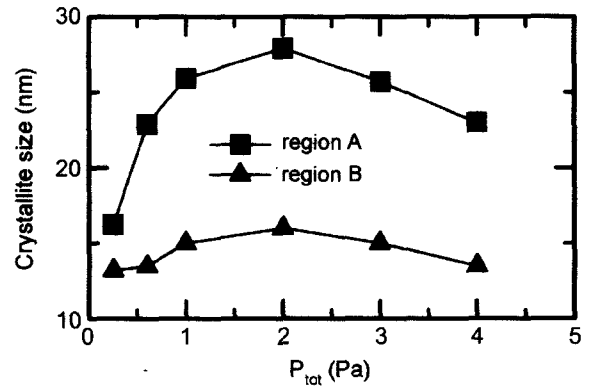


Fig. 3. Crystallite size of GZO films deposited using Ar gas at various total gas pressures (P_{tot}).

특히 2.0 Pa 보다 낮은 전압의 영역에서 현저한 차이를 나타냈다. 홀 이동도의 경우도 캐리어 밀도의 P_{tot} 의존성과 유사한 경향을 보이며, 영역 A는 영역 B와 비교해서 상대적으로 높은 이동도를 나타냈다. 이러한 캐리어 밀도와 홀 이동도의 변화에 의해, 상대적으로 가장 낮은 비저항은 2.0 Pa에서 제작한 박막에서 얻을 수 있었지만, 영역 A의 비저항은 영역 B 보다 낮은 값을 보였기 때문에 전기적 특성의 박막면내의 불균일성이 확인되었다.

Fig. 3은 기관가열 없이 Ar 가스를 사용하여 다양한 P_{tot} 에서 제작한 GZO 박막에 대한 결정자 크기(crystallite size)를 나타낸다. 결정자 사이즈는 Scherrer법을 이용하여 X-선 회절 피크의 FWHM으로부터 결정했다. P_{tot} 의 증가와 함께 영역 A, B의 결정성은 2.0 Pa까지는 개선된 후, 이 보다 높은 P_{tot} 에 대해서는 다시 저하됨이 관찰되었다. 그러나, P_{tot} 가 0.25 Pa에서 2.0 Pa로 증가했을 때, 영역 A의 결정자 사이즈는 16.3 nm에서 27.5 nm로 크게 증가하는 반면, 영역 B에서는 13.3 nm에서 16.2 nm로 크게 증가하지 않음을 보였다. 이 결과로부터 영역 B는 영역 A와 비교해서 결정의 성장이 억제되었음을 알 수 있다. 따라서, Fig. 2에서 상대적으로 가장 낮은 비저항이 2.0 Pa에서 얻어진 이유는 박막의 결정성의 향상에 기인한다고 생각된다.

3.2. Ne 가스에 의한 제막

Ne 가스를 사용하여 다양한 P_{tot} (0.5 Pa~7.0 Pa)에서 실온의 기관 위에 제작한 GZO 박막의 캐리어 밀도, 홀 이동도 및 비저항의 측정 결과를 Fig. 4에 나타낸다. Fig. 4는 영역 A와 영역 B에 대한 결과이다. 영역 A는 영역 B와 비교해서 상대적으로 높은 캐리어 밀도를 나타내며, 영역 A, B 모두 3.0 Pa 보다 낮은 P_{tot} 에서는 캐리어 밀도가 감소함을 알 수 있다. 또한 Ar 가스에 의한 제막인 Fig. 2의 결과와 비교해 볼 때, 상대적으로 캐리어 밀도가 낮음을 알 수 있다. 홀 이동도의 경우, 영역 A, B 모두 3.0 Pa에서 최대값이 얻어졌으며, 이것은 Ar의 경우 홀 이

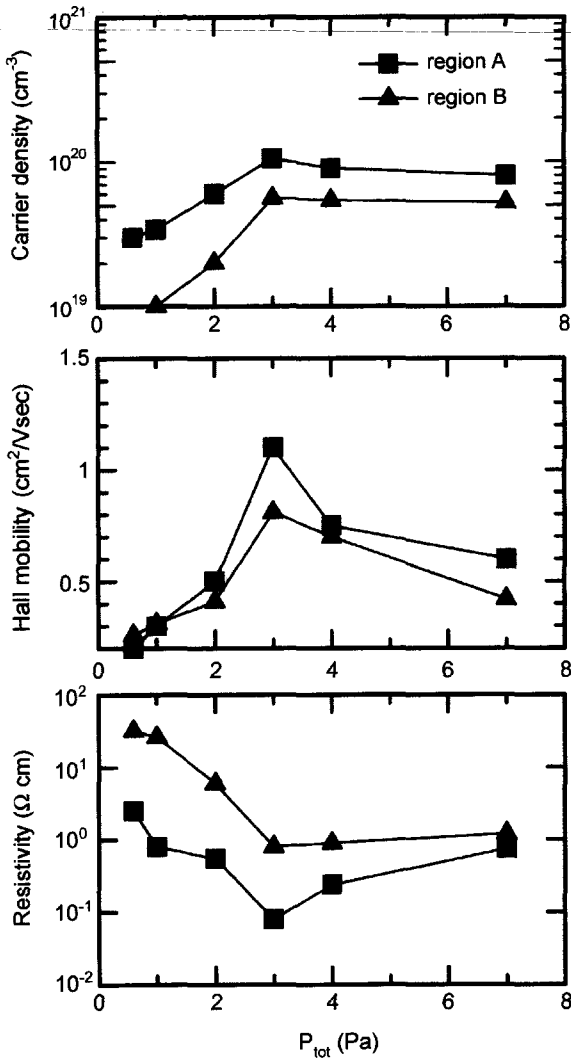


Fig. 4. Carrier density, Hall mobility, resistivity of GZO films deposited using Ne gas under various total gas pressures (P_{tot}). Squares and triangles represent region A and region B, respectively.

동도의 최대값이 2.0 Pa에서 얻어진 것을 고려하면, 조금 높은 P_{tot} 에서 홀 이동도의 최대값이 얻어짐을 알 수 있다. 그러나, Ne 가스에 의해 제작한 GZO 박막은 Ar에 의해 제작한 GZO 박막과 비교해서 홀 이동도가 크게 감소함을 알 수 있으며, 비저항의 경우 영역 A는 영역 B 보다 낮은 값을 나타내는 것은 주로 캐리어 밀도의 증가에 기인 한다고 생각된다. 비저항의 최소값은 캐리어 밀도와 홀 이동도의 최대값을 나타낸 3.0 Pa에서 제작한 박막에서 얻어졌다. 그러나, Ar에 의해 제작한 박막과 비교해서 비저항은 약 10배 정도 크게 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 5는 기관 가열 없이 Ne 가스를 사용하여 0.5 Pa~7.0 Pa의 다양한 P_{tot} 에서 제작한 GZO 박막의 결정자 크기(crystallite size)를 나타낸다. 영역 A, B 모두 결정자 크

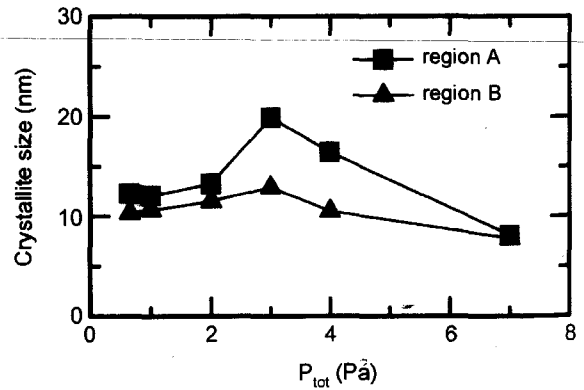


Fig. 5. Crystallite size of GZO films deposited using Ne gas at various total gas pressures (P_{tot}).

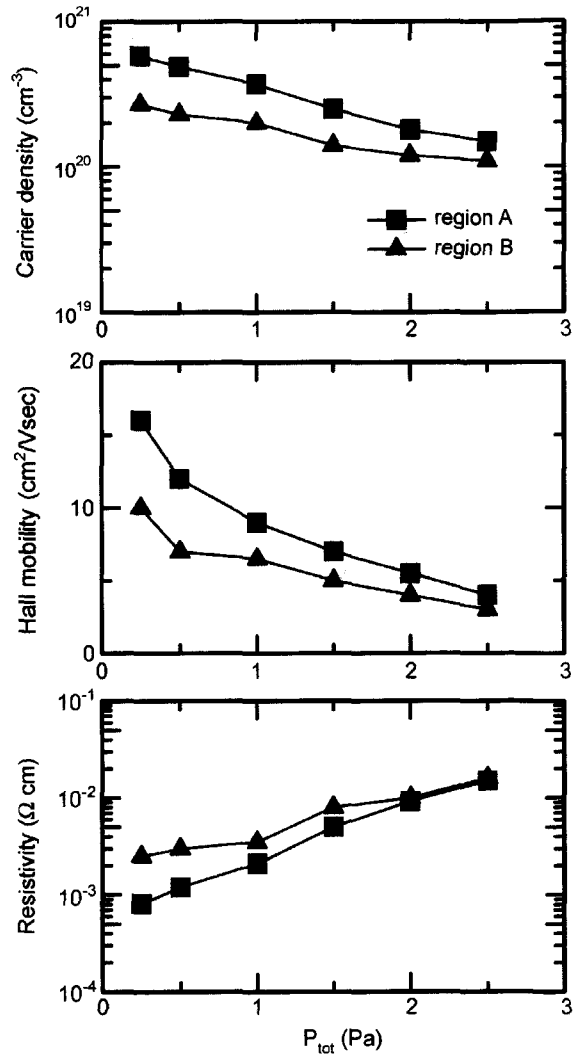


Fig. 6. Carrier density, Hall mobility, resistivity of GZO films deposited using Kr gas at various total gas pressures (P_{tot}). Squares and triangles represent region A and region B, respectively.

기의 최대값은 3.0 Pa에서 제작한 박막에서 얻어졌으며 각각 20.2 nm와 12.6 nm였다. 이것은 Ar을 사용하여 제작한 Fig. 3의 결과와 비교해 볼 때, 결정자 크기가 크게 감소함을 알 수 있다. 따라서, Ne 가스에 의한 제막은 Ar에 의한 것 보다 박막의 결정성장이 억제되는 프로세스이며, 특히 홀 이동도가 크게 감소하는 것은 박막의 결정성의 저하에 따른 입계 산란의 증가에 기인한다고 생각된다.¹¹⁾

3.3. Kr 가스에 의한 제막

Fig. 6은 Kr 가스를 사용하여 다양한 P_{tot} (0.25 Pa~2.5 Pa)에서 실온의 기판 위에 제작한 GZO 박막의 캐리어 밀도, 홀 이동도 및 비저항의 측정 결과이며, 사각형과 삼각형의 마크는 영역 A와 영역 B에 대한 결과이다. 캐리어 밀도는 영역 A, B 모두에 있어서 P_{tot} 의 증가와 함께 단조롭게 감소함을 보였다. 이러한 캐리어 밀도의 변화는 Ar에 의한 제막(Fig. 2) 및 Ne에 의한 제막(Fig. 4)과 비교해서 매우 대조적인 결과라고 할 수 있다. 즉, Fig. 2와 Fig. 4에서는 P_{tot} 이 증가함에 따라 캐리어 밀도는 일단 증가한 후 다시 감소 하기 때문에 캐리어 밀도의 최대값을 나타내는 특성의 P_{tot} (Ar: 2.0 Pa, Ne: 3.0 Pa)이 존재했지만 Kr의 경우 그러한 특정한 P_{tot} 은 관찰 할 수 없었다. 또한, 영역 A와 B의 캐리어 밀도의 차이는 매우 작으며, P_{tot} 의 증가와 함께 그 차이도 점점 감소함을 알 수 있다. 그리고 캐리어 밀도의 최대값은 상대적으로 낮은 0.25 Pa에서 얻어졌으며, 그 값은 $5.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 이었다. 이 값은 Ar과 Ne에 의한 제막에 있어서 각각의 최대치인 $1.51 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 또는 $1.05 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 과 비교해 볼 때, 캐리어 밀도가 크게 증가함을 알 수 있었다.

한편, 홀 이동도의 경우도 캐리어 밀도의 결과와 마찬가지로, P_{tot} 의 증가와 함께 영역 A와 B 모두 단조롭게 감소 했으며, 영역 A, B간의 차이도 점점 감소함을 볼 수 있었다. 이러한 홀 이동도의 감소를 지배하고 있는 캐리어의 산란기구에 대해서는, 캐리어 밀도도 함께 감소하고 있기 때문에 우선 이온화 불순물 산란 중심에 의한 것이 아니라, 중성 불순물 산란 중심 또는 입계 산란에 의한 것이라고 생각 되어진다.¹¹⁾ 그리고, 홀 이동도의 최대치는 $16.2 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 로서 Ar의 경우 $3.4 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 또는 Ne의 경우 $1.1 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 와 비교해서 크게 향상됨을 알 수 있었다.

비저항의 경우도 역시 P_{tot} 의 증가와 함께 단조롭게 증가 했으며, 영역 A, B간의 차이도 점점 감소함을 보였다. 그리고 비저항의 최소값은 캐리어 밀도와 홀 이동도의 증가에 의해 0.25 Pa에서 제작한 막에서 얻어졌으며 그 값은 $8.1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 이었다. 또한, Ar과 Ne에 의한 제막에 있어서 각각의 최소값인 $2.2 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 및 $8.0 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 와 비교해서, Kr에 의한 제막은 전기적 특성이 매우 향상됨을 알 수 있었다.

Fig. 7은 기판 가열 없이 Kr 가스를 사용하여 0.25 Pa~

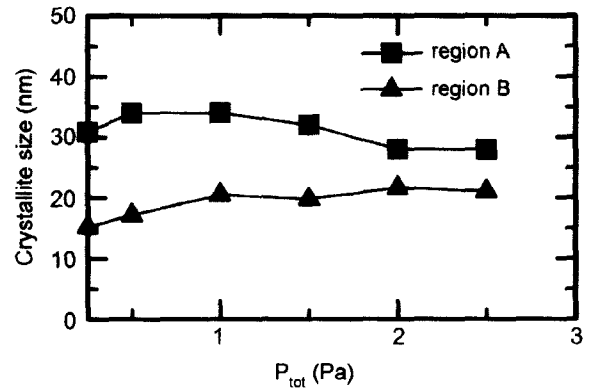


Fig. 7. Crystallite size of GZO films deposited using Kr gas under various total gas pressures (P_{tot}).

2.5 Pa에서 제작한 GZO 박막의 결정자 크기를 나타낸다. P_{tot} 가 증가함에 따라, 영역 A의 결정자 크기는 조금씩 감소하는 반면, 영역 B의 결정자 크기는 조금씩 증가함을 보였다. 그러나, 영역 A, B 모두 Ar과 Ne에 의한 제막과 비교해서 P_{tot} 의 증가에 따른 결정자 크기의 현저한 변화는 관찰 되지 않았으며 박막의 결정성이 매우 향상됨을 확인 할 수 있었다. 따라서, Kr에 의해 제작한 GZO 박막의 전기적 특성의 향상은 우선 박막의 결정성의 향상에 의한 것이라고 생각 되어진다.

4. 고 찰

4.1. 스퍼터 원자의 영향

GZO 박막의 전기적 특성 및 결정성에 영향을 미치는 인자로서 어느 정도의 운동 에너지를 가지고 성장중의 박막 표면에 입사하는 스퍼터 원자에 주목하여 생각해 본다.

타겟과 기판간의 거리인 80 mm를 비행하여 기판에 도달하는 스퍼터 원자들의 평균 에너지를 Monte Carlo simulation에 의해 계산했다. 타겟으로부터 방출되는 스퍼터 Zn 원자의 초기 에너지는 스퍼터 가스의 종류에 크게 의존하지 않기 때문에 각각의 가스에 대하여 모두 3 eV로 고정했다. 스퍼터 원자의 속도(u)와 산란각(θ)은 강체구의 충돌 모델을 사용하여 다음과 같이 계산 할 수 있다.¹²⁾

$$u = u_0 \frac{\sqrt{(M_{Zn} - M_G)^2 \cdot \cos^2 \theta_0 + (M_{Zn} + M_G)^2 \cdot \sin^2 \theta_0}}{M_{Zn} + M_G} \quad (1)$$

$$\tan(\theta_0 + \theta) = \frac{M_{Zn} + M_G}{M_{Zn} - M_G} \tan \theta_0 \quad (2)$$

여기서, u_0 는 충돌전의 스퍼터 원자의 속도이고, θ_0 는 충돌하는 두 입자의 중심을 연결한 선과 충돌전의 스퍼터 원자의 운동량 방향 사이의 각을 의미한다. M_{Zn} 와 M_G 는 각각 스퍼터 Zn 원자와 스퍼터 가스 분자의 질량을 나타낸다. 자유행정(free path)은 계산된 평균자유행정(mean

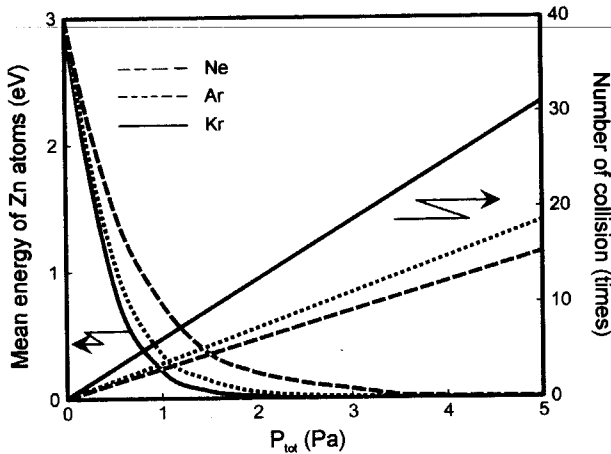


Fig. 8. Mean energy of sputtered Zn atoms calculated by Monte Carlo simulation for different total gas pressures of Ne, Ar, or Kr gas.

free path)을 기초로 한 난수(random number) ϵ_1 을 사용하여 결정했으며, θ_0 는 ϵ_1 에 의존하지 않은 새로운 난수 ϵ_2 에 의해 결정 되어졌다.¹²⁾ 계산은 10^9 개의 입자에 대하여 행해졌다. 각각의 가스에 대하여 P_{tot} 의 관수로서 계산한 스퍼터 Zn 원자의 평균 에너지와 충돌 횟수를 Fig. 8에 나타낸다. 모든 스퍼터 가스에 대하여, P_{tot} 의 증가와 함께 스퍼터 Zn 원자의 평균 에너지는 감소하며, 특히, 에너지의 감소율은 Ne, Ar, Kr의 순으로 증가함을 알 수 있다. 이러한 에너지의 감소율은 충돌 횟수의 증가에 기인하며, 또한 충돌 횟수는 충돌 단면적(collision cross section)의 크기에 의해 지배됨을 알 수 있다. 열 평형화(thermalized)한 스퍼터 원자의 평균 에너지는 Maxwell-Boltzmann 분포에 따르며, 다음과 같이 평균속도(u)에 의해 계산되어진다.

$$u = \sqrt{8kT/\pi m} \quad (3)$$

실온의 300 K에 있어서 계산된 열 평형화 한 스퍼터 원자의 평균 에너지는 0.0329 eV이며, Fig. 8의 결과에 따르면 이 에너지는 스퍼터 가스 Ne, Ar, Kr에 대하여 각각 3.21 Pa, 2.01 Pa, 1.57 Pa의 P_{tot} 에 해당한다. 이 결과는 각각의 스퍼터 가스에 대하여 상대적으로 결정성이 높은 GZO 박막이 얻어진 P_{tot} 에 매우 근접한 값을 알 수 있다. 따라서, 각각의 스퍼터 가스에 대하여 상대적으로 높은 P_{tot} 에 있어서의 결정성의 저하는 박막 표면에 도달하는 스퍼터 원자의 운동 에너지의 감소에 기인한다고 생각된다.^{13,14)} 즉, 에너지가 감소함에 따라 스퍼터 원자는 안정한 결정 구조를 이루기 위하여 요구되어지는 정해진 원자 자리까지의 자기 확산이 불가능하게 되므로 결정성은 저하한다고 생각되어진다. 그 결과, 박막의 전기적 특성도 역시 저하했다고 생각되어진다.

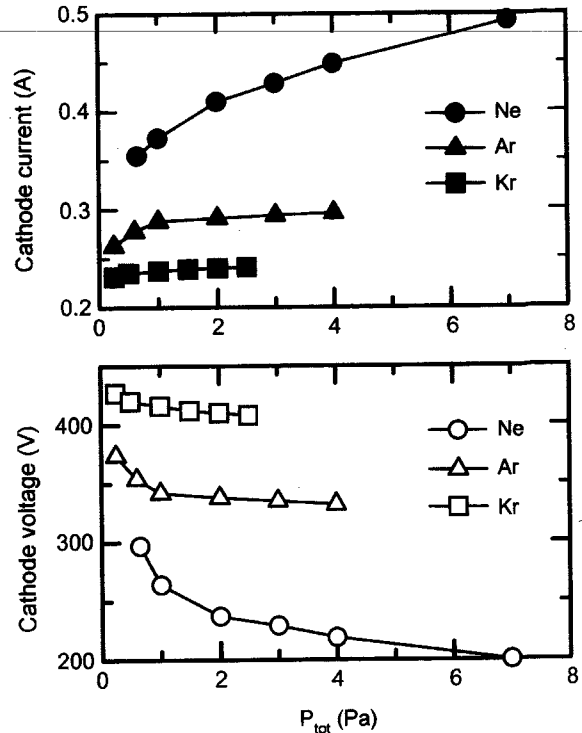


Fig. 9. The variation in cathode current and voltage as a function of total gas pressure (P_{tot}) for Ne, Ar and Kr discharge.

4.2. 고 에너지 입자의 영향

성장중의 박막 표면에 입사하여 박막의 결정성장에 영향을 미치는 입자로서 스퍼터 원자이외에 고 에너지 입자를 들 수 있다. 대표적인 고 에너지 입자로서는 타겟의 표면에서 생성되어 캐소드 전압에 의해 가속되는 산소 음이온과 반사 중성원자가 알려져 있다. 이들 입자는 모두 캐소드 전압에 의해 가속되기 때문에 일반적으로 약 수십에서 수백 eV의 에너지를 가지며, 수 eV의 에너지를 가지는 스퍼터 원자와 비교해서 매우 높은 에너지를 갖고 있기 때문에 이들은 성장중의 박막 표면에 충돌하여 손상을 입히는 원인이 되기도 한다. Fig. 9는 Ne, Ar, Kr을 사용한 제막에 대하여 방전 전력 100 W에서 P_{tot} 의 증가에 따른 캐소드 (a) 전압과 (b) 전류의 변화를 나타낸다. 모든 가스에 대하여 P_{tot} 이 증가 함에 따라 캐소드 전류는 조금씩 증가함을 보였으며, 이것은 P_{tot} 의 증가와 함께 전자충돌전리(electron impact ionization)가 유효하게 일어났음을 의미한다. 그리고 Ne의 경우, Ar 및 Kr과 비교해서 이온화 에너지가 매우 높음에도 불구하고 높은 캐소드 전류값을 나타냈으며, 이것은 2차 전자 방출계수가 크기 때문이라고 생각된다.¹⁵⁾ 한편, 캐소드 전압은 Kr의 경우 가장 높았으며, 그 다음 Ar, Ne의 순서로 감소했다. 이것은 방전 전력이 일정하기 때문에 캐소드 전류의 증

가에 의한 것이라고 생각된다. 먼저 캐소드 전압과 관련하여 산소 음이온의 에너지에 대해서 고려해보면 산소 음이온은 부의 전하를 가지고 있음으로 캐소드 전압에 상당하는 에너지를 가지고 기판쪽으로 가속될 것이다. 그러므로, 각각의 가스를 사용한 제막에 있어서 산소 음이온의 에너지는 캐소드 전압의 크기에 따라 Kr가 제일 크며 그 다음 Ar과 Ne의 순으로 될 것이다. 즉, 1.0 Pa에 있어서 산소 음이온의 에너지는 Ne, Ar, Kr에 대하여 각각 264 eV, 342 eV, 416 eV가 될 것이다. 여기서, 박막의 영역 B에 있어서 전기적 특성 및 결정성의 저하가 산소 음이온의 충격에 의한 박막 손상이라고 가정하면 박막의 결정성 및 전기적 특성은 Ne에 의해 제작한 박막이 가장 좋을 것이고, Kr에 의해 제작한 박막이 가장 나쁠 것이다. 그러나, Figs. 2~7의 결과에 의하면 박막의 물성은 정반대로 Kr에 의해 제작한 박막이 가장 뛰어나며 오히려 Ne에 의해 제작한 박막이 가장 나쁜 것을 알 수 있다. 이 결과에 의해 본 연구에서는 영역 B의 박막 손상에 대하여 산소 음이온과의 관련성은 확인할 수 없었다.

다음은 캐소드 전압에 의해 타겟 표면으로 가속되던 가스 이온(Ne^+ , Ar^+ , Kr^+)이 타겟으로부터 방출되던 2차 전자에 의해 중성화 한 다음, 타겟을 충돌한 후 남은 여분의 에너지를 가지고 기판쪽으로 향하는 반사 중성원자(Ne^0 , Ar^0 , Kr^0)에 대하여 고려해 봤다. 타겟에 충돌한 후 180° 반사, 즉 기판쪽으로 직행하는 반사 중성 원자의 초기 에너지는 다음과 같이 구할 수 있다.¹⁶⁾

$$E_0 = \frac{(M_{Zn} - M_G)^2}{(M_{Zn} + M_G)^2} V_c \quad (4)$$

V_c 는 캐소드 전압이며, M_{Zn} 와 M_G 는 각각 Zn 원자와 가스 분자의 질량이다. Fig. 9의 V_c 를 사용하여, 각각의 가스에 대하여 가장 낮은 P_{tot} 에 있어서 Ne^0 , Ar^0 , Kr^0 의 초기 에너지는 각각 82.9 eV(0.65 Pa), 21.8 eV(0.25 Pa), 6.50 eV(0.25 Pa)가 얻어졌다. 이 결과에 의하면 반사 중성 원자의 에너지는 Ne⁰가 가장 크며, 그 다음 Ar⁰과 Kr⁰의 순으로서, 산소 음이온의 에너지와는 상반되는 결과임을 알 수 있다. 이것은 식(4)에서 알 수 있듯이, 반사 중성 원자의 초기 에너지는 V_c 뿐만 아니라, M_{Zn} 와 M_G 에 의한 에너지 전달 비율에 의해 결정되기 때문이다. 기판표면에 도달하는 이들 반사 중성원자의 평균 에너지를 식(1)을 사용하여 각각의 P_{tot} 에 대하여 계산한 결과를 Fig. 10에 나타낸다. Ne⁰는 Ar⁰ 및 Kr⁰과 비교하여 특히 낮은 P_{tot} 에 있어서 상대적으로 높은 에너지를 가지고 기판상에 도달함을 알 수 있으며, 이것은 Ne의 경우 충돌 단면적이 작기 때문에 충돌산란에 의한 에너지 손실이 그만큼 감소했기 때문이라고 생각된다. 이상의 결과에 의해 Ne에 의해 제작한 GZO 막이 다른 가스들과 비교해서 결정자 크기가 가장 작았던 이유는 바로 Ne⁰의 충격에 의한 박막

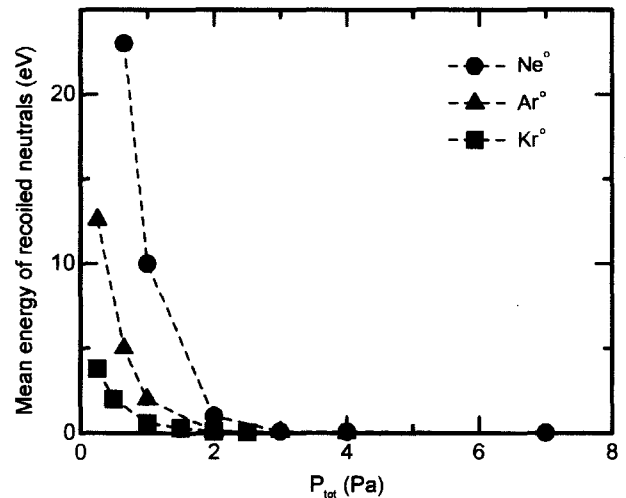


Fig. 10. Mean energy of recoiled sputtering gas neutrals calculated by Monte Carlo simulation for different total gas pressures (P_{tot}) of Ne, Ar or Kr gas.

손상, 즉 2차 핵 생성 밀도(secondary nucleation density)가 증가함으로써 결정 성장이 억제되었기 때문이라고 생각되어진다. 반면, Kr의 경우, 결정성 및 전기적 특성이 뛰어난 박막이 얻어진 이유는 Kr⁰의 에너지가 매우 작기 때문에 그 만큼 Kr⁰의 충격에 의한 박막 손상이 작기 때문이라고 생각된다. 따라서, Kr의 경우 박막의 결합 준위가 적기 때문에 결합에 포획되는 캐리어는 감소되므로 결국 높은 캐리어밀도를 나타내며, 또한 결정성의 향상에 따른 입계 산란이 감소했기 때문에 높은 이동도가 얻어졌다고 생각된다.

이상의 결과에 의해 GZO 박막의 실은 제작에 있어서 성장중의 박막에 손상을 주는 고 에너지 입자로서 반사 중성 원자는 중요한 역할을 함을 알 수 있었다. 그리고, 고 품질의 GZO 박막을 제작하기 위해서는 성장중의 박막에 충돌하는 고 에너지 입자들의 에너지를 줄이는 것이 중요하며, 캐소드 전압을 저감 시키는 방법으로서 자장 강도를 증가시키는 방법 등을 고려할 수 있다.

5. 결 론

직류 마그네트론 스퍼터에 의해 다양한 전압에서 실은의 유리 기판 위에 GZO 박막을 제작했다. 타겟으로는 5.7 wt%의 Ga_2O_3 를 ZnO에 도프한 GZO 세라믹 타겟을 그리고 스퍼터 가스로서는 각각 질량이 서로 다른 Ne, Ar, Kr를 사용했다. 각각의 스퍼터 가스를 사용하여 제작한 GZO 박막에 대하여, 타겟의 에로전 영역과 비에로전 영역에 대응하는 박막 영역의 전기적 특성을 조사했다. 가스 종류와 관계없이 모든 막에 대하여 에로전 영역은 비에로전 영역과 비교해서 홀 이동도와 캐리어 밀도의 감

소에 의해 상대적으로 높은 비저항값을 보였다. 또한, Ne 가스를 사용한 경우 가장 낮은 결정성과 높은 비저항을 가지는 GZO 박막이 얻어진 반면, Kr 가스를 사용하여 제작한 GZO 박막은 상대적으로 높은 결정성과 낮은 비저항값을 보였다. 이것은 GZO 박막의 전기적 특성은 박막의 결정성에 크게 의존하고 있음을 시사하고 있다. 이러한 박막의 전기적 특성과 결정성의 저하는 성장중의 박막표면에 충돌하여 박막에 손상을 입히는 고 에너지 입자들에 기인한다고 생각된다. Ne, Ar, Kr 가스에 의한 방전에 대하여 기관상에 도달하는 산소 음이온과 반사 중성원자들의 에너지를 Monte Carlo simulation에 의해 계산했다. 산소 음이온의 경우 박막 물성과의 상관관계는 확인할 수 없었으나, 반사 중성 원자의 경우 에너지는 Ne, Ar, Kr의 순으로 크게 계산되었으며, 실험 결과와 잘 일치함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부·한국과학재단 지정, 부산광역시 지원 지역협력연구센터인 동의대학교 전자세라믹스연구센터의 지원에 의한 것입니다.

REFERENCES

1. R. Latz, K. Michael and M. Scherer, "High Conducting Large Area Indium Tin Oxide Electrodes for Displays Prepared by DC Magnetron Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** [2A] L149-51 (1991).
2. S. Takaki, Y. Shigesato, H. Harada, H. Kojima, T. Oyama and T. Haranou, "Preparation of Highly Conducting ITO Electrodes on Color Filters by Highly Dense Plasma-Assisted EB Evaporation," *SID 90 DIGEST*, 76-9 (1990).
3. Z. C. Jin, I. Hamberg and C. G. Granqvist, "Optical Properties of Sputter-deposited ZnO:Al Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **64** 5117-31 (1988).
4. W. M. Duncan, J. W. Lee, R. J. Matyi and H. Y. Liu, "Photoluminescence and X-ray Properties of Heteroepitaxial Gallium Arsenide on Silicon," *J. Appl. Phys.*, **64** 2161-64 (1986).
5. T. Minami, T. Miyata and T. Yamamoto, "Stability of Transparent Conducting Oxide Films for Use at High Temperatures," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A17** [4] 1822-26 (1999).
6. P. K. Song, Y. Shigesato, M. Kamei and I. Yasui, "Electrical and Structural Properties of Tin-doped Indium Oxide Films Deposited by DC Sputtering at Room Temperature," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** [5A] 2921-27 (1999).
7. K. Tominaga, T. Yuasa, M. Kume and O. Tada, "Influence of Energetic Oxygen Bombardment on Conductive Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24** 944-49 (1985).
8. M. Kon, P. K. Song, A. Mitsui and Y. Shigesato, "Crystallinity of Gallium-doped Zinc Oxide Films Deposited DC Magnetron Sputtering Using Ar, Ne or Kr Gas," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** [10] 6174-79 (2002).
9. P. K. Song, M. Watanabe, M. Kon, A. Mitsui and Y. Shigesato, "Electrical and Optical Properties of Gallium Doped Zinc Oxide Films Deposited by DC Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, **411** 82-6 (2002).
10. H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Material," 2nd Ed. by Chap.9 (Wiley, New York, 1974).
11. T. Minami, "Trend of ZnO-based Transparent Conductive Oxide Films(in Jpn.)," *Monthly Display*, **5** [9] 10-5 (1999).
12. T. Motohiro and Y. Taga, "Monte Carlo Simulation of the Particle Transport Process in Sputter Deposition," *Thin Solid Films*, **112** 161-73 (1984).
13. P. K. Song, Y. Shigesato, I. Yasui, C. W. Ow-Yang and D. C. Paine, "Study on Crystallinity of Tin-doped Indium Oxide Films Deposited by DC Magnetron Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** [4A] 1870-76 (1998).
14. P. K. Song and Y. Shigesato, "Structural Control of TCO Films," *J. Surf. Fin. Soc. of Jpn.*, **50** [9] 8-13 (1999).
15. H. D. Hagstrum, "Auger Ejection of Electrons from Molybdenum by Noble Gas Ions," *Phys. Rev.*, **104** [3] 672-83 (1953).
16. J. A. Thornton and D. W. Hoffman, "The Influence of Discharge Current on the Intrinsic Stress in Mo Films Deposited Using Cylindrical and Planar Magnetron Sputtering Source," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3** [3] 576-79 (1984).