

투명전도성 ZnO 박막의 특성에 미치는 In₂O₃ 첨가에 따른 영향

이춘호[†] · 김선일

계명대학교 재료공학과

(2003년 10월 18일 접수; 2003년 12월 19일 승인)

Effect of In₂O₃ Doping on the Properties of ZnO Films as a Transparent Conducting Oxide

Choon-Ho Lee[†] and Sun-Il Kim

Department of Materials Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Received October 18, 2003; Accepted December 19, 2003)

초 록

Zinc Oxide (ZnO)은 wurtzite 결정구조를 가지고 있으며, 밴드갭 에너지가 약 3.3 eV로 반도체 산화물이다. In₂O₃이 첨가된 ZnO 박막을 전자빔증착법을 이용하여 1737F 유리기판에 제조하였다. 400°C의 증착온도에서 In₂O₃의 첨가량에 따른 ZnO 박막의 결정성, 미세구조를 비롯한 전기·광학적특성을 조사하였다. 첨가되는 In₂O₃의 양에 따라 투명전도성 산화막으로써의 ZnO 박막의 특성이 변화되었다. In₂O₃의 첨가량이 감소할수록 비정질상에서 결정성의 ZnO 막을 얻을 수 있었다. 0.2 at%의 In₂O₃가 첨가된 출발물질에서 제조된 In₂O₃-doped ZnO막은 약 $6.0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 정도의 비저항값과 가시광선 영역에서 85% 이상의 광투과도를 나타내었다.

ABSTRACT

Zinc Oxide (ZnO) have the crystal structure of wurtzite which is semiconducting oxide with band gap energy of 3.3 eV. In₂O₃-doped ZnO films were fabricated by electron beam evaporation at 400°C and their characteristics were investigated. The content of In₂O₃ in ZnO films had a marked effect on the electrical properties of the films. As In₂O₃ content decreased, In₂O₃-doped ZnO films was converted amorphous into crystallized films and showed a better characteristics generally as a transparent conducting oxide. As In₂O₃-doped ZnO films were prepared by In₂O₃-doped ZnO pellet with 0.2 at% of In₂O₃ content, the value of resistivity was about $6.0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$. The transmittance was higher than 85% throughout the visible range.

Key words : ZnO, E-beam evaporation, In₂O₃-doped ZnO film, Resistivity, Transmittance

1. 서 론

투명전도성 산화물박막의 대표적인 재료들로는 In₂O₃계, SnO₂계, ZnO계가 있으며, 디스플레이 소자를 비롯하여 광센서, 태양전지, IR반사막 등에 널리 사용되고 있다.^{1,2)} 이러한 재료들의 전기·광학적 특성은 증착조건, 미세구조, 첨가물 등과 같은 많은 변수에 의해서 영향을 받는다. 가장 널리 사용되고 있는 것은 In₂O₃계 중에서 SnO₂가 5~10 wt% 정도 도핑된 ITO 박막이다.³⁻⁵⁾ ITO 박막은 $10^{-4} \Omega\text{cm}$ 대의 낮은 비저항값과 가시광영역에서 90% 정도의 높은 광투과도를 갖고 있어 전기·광학적특성이 우수하나 주성분 원소인 인듐이 고가인 점과 취약한 내화학적 및 고온에서의 불안정성과 수소 플라즈마 분위기에서 열화현상 등의 문제점을 가진 것으로 보고되어 있다.^{6,7)} 이

로 인하여 ITO를 대체할 박막의 연구가 활발히 진행중이며, 최근까지 In₂O₃계, SnO₂계, ZnO계에 F, Sb, Al, P 등 다양한 도판트(dopant)를 첨가하여 연구한 결과가 보고되고 있으나, 아직까지 ITO와 같이 상업적 용도에 적합한 결과는 나타나지 않고 있다.

ZnO계 막의 경우 제조원가가 ITO에 비하여 월등히 저렴하다는 점과 내화학적 및 열적 안정성이 우수하며, 투명전도성 산화막이 만족하여야 할 조건중 하나인 가시광 영역에서의 광투과율이 평균 80% 이상으로 좋다는 점으로 인하여 ITO를 대체할 재료로 주목을 받고 있으나, 비저항값이 $10^{-2} \sim 10^{-1} \Omega\text{cm}$ 정도로 높다는 점과 대기 중에 장시간 노출되었을 경우 산소의 영향으로 Zn과 O의 정량비(stoichiometry)가 변하면서 전기적 성질이 변하고, 또 고온에서 작업을 하게 되는 경우 안정하지 못한 문제점으로 인해 ITO와 같은 평판표시소자의 투명전극으로 사용하기에는 적합하지 않다.^{8,9)}

이를 해결하기 위하여 Al, Ga, Sn, Zr, In 등의 원소를 첨가하여 전하농도를 높여주고, 비저항을 ITO 박막의 수

[†]Corresponding author : Choon-Ho Lee
E-mail : chl594@kmu.ac.kr
Tel : +82-53-580-5566 Fax : +82-53-580-5165

준으로 낮추려는 노력이 많은 연구가에 의해 진행 중에 있다.

투명전도성 산화막의 증착방법으로는 evaporation, sputtering, CVD, spray pyrolysis, sol-gel 등 다양한 방법이 사용되고 있다.¹⁰⁻¹³⁾ CVD법의 경우 균일하지 못하고 특성 재현에 어려움이 많은 단점이 있고 또한 박막 제조시 고온이 요구되므로 많은 에너지가 필요하며, pyrolysis방법의 경우에는 박막내에 상당히 높은 internal stress를 갖게 되는 등으로 인해 화학적인 방법은 투명전도성 산화막의 제조에 적합하지 못한 것으로 생각되어진다. 현재 산업계에서는 스퍼터링법이 널리 쓰이고 있으나, 금속을 타겟으로 사용하였을 경우 증착시간이 지속됨에 따라 타겟의 표면이 산화되어 스퍼터링 증착률이 감소되고, 산화물 타겟을 사용하는 경우에는 금속과 산소의 다른 스퍼터링 증착률에 의하여 정확한 조성비를 조절하기 어려울 뿐만 아니라 재현성에 대해서도 많은 문제점이 있으며, 대면적의 막을 제조하기에 고가의 타겟비용이 드는 단점이 있다. 그 중 전자빔 증착법(electron beam evaporation)에 의한 박막의 성장시 전자빔은 증발원과 기관에 대하여 일정한 각도로 장착된 전자총만으로 구성되며 박막의 특성에 큰 영향을 미치는 전자에너지, 증착속도, 기관온도 등의 공정변수를 정확히 조절할 수 있으므로 박막 물성의 제어가 용이하다. 특히, 기관과 증착물의 뛰어난 결합력과 매우 높은 순도를 가진 대면적의 박막을 얻을 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 앞에서 언급한 장점을 갖는 전자빔 증착법을 사용하여 5 Å/s의 증착속도와 400°C의 기관온도를 일정하게 유지하고, ZnO에 미량의 In₂O₃를 첨가한 출발물질의 In₂O₃ 농도에 따른 ZnO 박막을 제조하였다. 제조된 In₂O₃-doped ZnO 박막의 결정학적 특성 및 미세구조, 투명전극으로의 전기·광학적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

In₂O₃-doped ZnO 박막은 전자빔 증착법으로 400°C의 증착온도에서 제조하였다. 다양한 농도의 In₂O₃을 가지는 ZnO막 증착을 위한 출발물질의 제조는 먼저 99+%의 순수한 ZnO와 In₂O₃ 분말을 24시간동안 ball mill하였으며, 수분을 완전히 제거시킨후, 1300 Pa 압력의 양방향 가압 프레스를 이용하여 disk 형태로 성형하였다. 1200°C 온도에서 2시간동안의 소결과정을 거쳐 In₂O₃ 첨가량에 따른 ZnO 출발물질을 최종적으로 제조하였다. 증착을 위한 기관은 30×30 mm의 1737F corning glass를 알코올, 아세톤, 증류수 순으로 각 5분간 초음파세척을 행한 후, 질소가스로 표면을 완전히 건조시켜 사용하였다.

본 연구에 사용된 전자빔 증착기는 최대출력이 3 kW (6 kV, 0.5 A)인 전자총을 가지고 있으며, 기관의 가열 및 회전 가능한 장비로 증착시 초기진공도는 2.0×10⁻⁵ torr

로 유지하였으며 증착시 박막의 두께는 film thickness monitor를 통하여 약 2000 Å로 일정하게 제조하였다.¹⁴⁾

증착된 박막의 성장방향성을 X-Ray Diffractometer (XRD)를 사용하여 $\theta/2\theta$ 모드로 측정하였으며, FE-SEM을 통하여 제조된 막의 표면형상을 관찰하였다. In₂O₃-doped ZnO 박막의 전기적특성은 선형방식인 four point probe를 이용하였으며, 광투과도는 300~800 nm의 영역에서 UV-visible spectrophotometer로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

현재 상용화되어 있는 ITO 투명전도성 산화막은 고가의 In₂O₃을 주원료로 하기 때문에 위에서 언급된 단점 외에도 막을 제조함에 있어 단가의 상승이 불가피하다. 이러한 착안으로 투명전도성 막을 제조함에 있어 In₂O₃의 첨가량을 최대한으로 줄이고 우수한 전기적 특성을 얻을 수 있는 In₂O₃-doped ZnO 박막을 제조하였다. 99 at%의 ZnO와 1 at%의 In₂O₃으로 구성된 출발물질을 시작으로 첨가되는 In₂O₃의 양을 줄이며 그 특성을 연구하였다. 1% 이하의 In₂O₃이 출발물질에 첨가되었으나, 제조된 막을 이루는 ZnO와 In₂O₃의 조성은 출발물질과 같지 않다. 이것은 각 원소들의 평형증기압에 차이가 있기 때문이다.

Fig. 1은 In₂O₃이 첨가된 ZnO 출발물질에서의 In₂O₃ 농

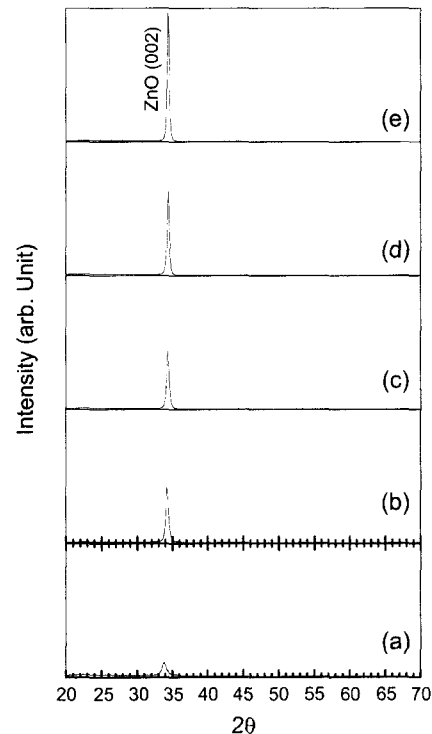


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the films deposited by the In₂O₃-doped ZnO pellets with In₂O₃ contents of (a) 1, (b) 0.7, (c) 0.5, (d) 0.3, and (e) 0.2 at%.

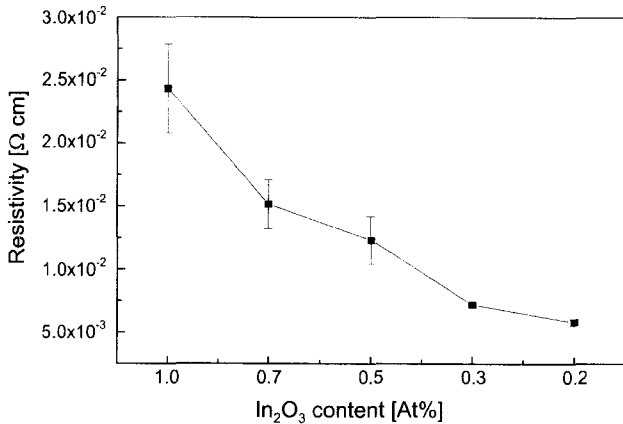


Fig. 2. Resistivity of the films as a function of In₂O₃ content of the pellets for In₂O₃-doped ZnO films.

도에 따라 제조된 In₂O₃-doped ZnO 박막의 결정성을 나타낸 것이다. 400°C의 기판온도에서 제조된 In₂O₃-doped ZnO 막은 출발물질의 In₂O₃ 농도변화에 상관없이 ZnO(002) 면으로 성장함을 보였다. 이것은 기판에 수직으로 성장하는 C-축 배향성이 우수함을 나타낸다. In₂O₃의 첨가량이 감소함에 따라 ZnO(002) 방향의 결정성이 향상됨을 관찰할 수 있으며, ZnO(002)의 peak이 거의 $2\theta = 35.5^\circ$ 로 이동한 것을 관찰할 수 있다. 이는 ZnO 격자내에 고용되는 In₂O₃의 양에 차이가 있기 때문이며, 첨가되는 In₂O₃의 양이 ZnO(002) 방향의 결정성을 감소시키는 요인이라고 생각된다. Fig. 3에 보여지는 SEM 관찰결과에서와 마찬가지로 상대적으로 많은 양이 고용되는 Fig. 1(a)의 경우 거의 비정질에 가까운 회절패턴을 보여주고 있다. Fig. 1(e)의 경우는 순수한 ZnO의 회절패턴과 거의 흡사하였다.

Fig. 2는 In₂O₃이 첨가된 ZnO 출발물질에서의 In₂O₃ 농도의 변화에 따른 In₂O₃-doped ZnO 박막의 비저항값을 나타낸 것이다. ZnO pellet내에 In₂O₃ 첨가량이 감소할수록 In₂O₃-doped ZnO 막의 비저항값이 감소함을 알 수 있다. 제조된 막의 비저항값은 생성된 캐리어농도와 정공이동도에 관련이 있으며, 캐리어의 농도는 산소공공에 의한 도너에, 이동도는 막의 결정성 혹은 미세구조에 영향을 받는다. 출발물질의 In₂O₃ 농도가 0.2 at%일때 약 $6.0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 으로 가장 낮은 비저항값을 나타내었다. 이러한 결과는 ZnO-In₂O₃막의 비저항값은 0.2 at%의 In₂O₃ 농도에서 비교적 높은 캐리어농도와 정공이동도 값을 나타내기 때문이라고 생각된다. In₂O₃-doped ZnO막내 캐리어의 농도의 증가는 Zn²⁺ 이온과 In³⁺ 이온에 의해서 생성되는 자유전자의 농도가 증가하기 때문인 것으로 생각되며, 이 자유전자는 산소의 공공 혹은 과잉의 금속이온과 관련된 도너의 영향으로 보여진다. 또한, 제조된 In₂O₃-doped ZnO막의 정공의 이동도의 증가는 비저항값을 감소시키는 원인이 되며, 결정성의 증가와 미세구조에서의 결정입계 장벽에너지 감소로 설명을 할 수 있다. 제조된 In₂O₃-doped ZnO

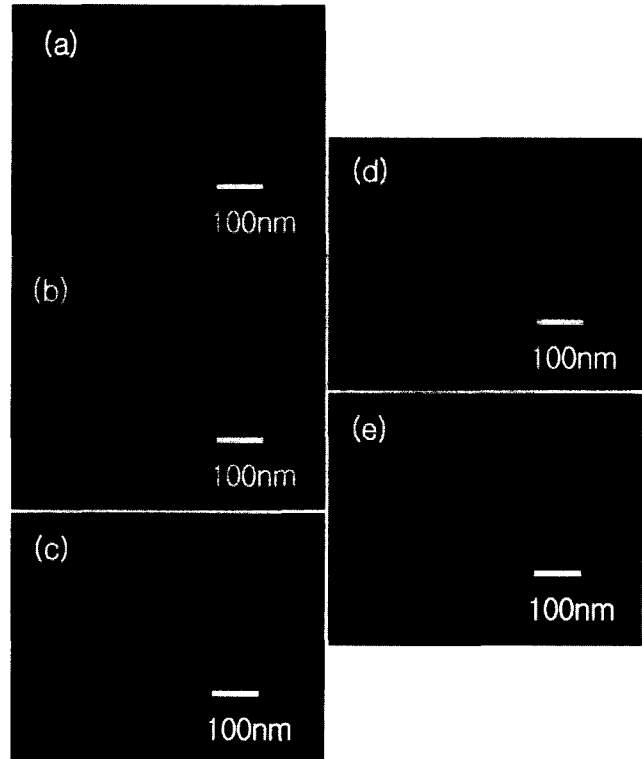


Fig. 3. SEM photographs of the films as a function of In₂O₃ contents of the pellets for In₂O₃-doped ZnO films; (a) 1, (b) 0.7, (c) 0.5, (d) 0.3, and (e) 0.2 at%.

막의 미세구조를 나타낸 Fig. 3에서 보는 바와 같이 결정립 크기의 증가로 인한 결정입계의 장벽에너지가 감소한 것으로 생각된다. 반면, 이동도의 감소는 주로 결정입계에서의 산란과 불순물 이온에서의 산란에 의한¹⁵⁾ 이것은 In₂O₃ 농도가 증가하는 경우, Fig. 1(a)에 제시된 것과 같이 첨가된 In₂O₃로 인하여 결정화를 제대로 이루지 못한 비정질에 가까운 상을 나타내므로, 이러한 비정질화 및 불순물 이온의 농도증가에 의한 산란이 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

제조된 In₂O₃-doped ZnO 막의 미세구조를 Fig. 3에 나타내었다. 출발물질의 In₂O₃ 첨가량이 감소할수록 입자의 생성과 성장이 진행됨을 관찰할 수 있다. 이는 ZnO 격자내에 적당한 양의 In₂O₃가 첨가된 것으로 해석된다. 그러나, Fig. 3(b)와 (c)의 경우에는 Fig. 1의 XRD 결과에서와 같이 결정화가 진행중임을 알 수 있는데 이는 첨가되는 In₂O₃의 영향으로 In₂O₃는 Al₂O₃나 Ga₂O₃에 비하여 큰 원자크기를 가지고 있으므로, ZnO의 격자내에 고용되는 것이 어려운 것으로 생각되어 결국 과량의 In₂O₃양이 ZnO의 격자의 붕괴를 가져오기 때문이다. 1 at%의 In₂O₃가 첨가되었을 경우 Fig. 3(a)에는 결국 Fig. 1(a)에서 관찰된 바와 같이 비정질에 가까운 상을 나타내는 것으로 생각된다.

Fig. 4에 In₂O₃이 첨가된 ZnO 출발물질에서의 In₂O₃ 농도에 따른 In₂O₃-doped ZnO 박막의 가시광선 영역에서의

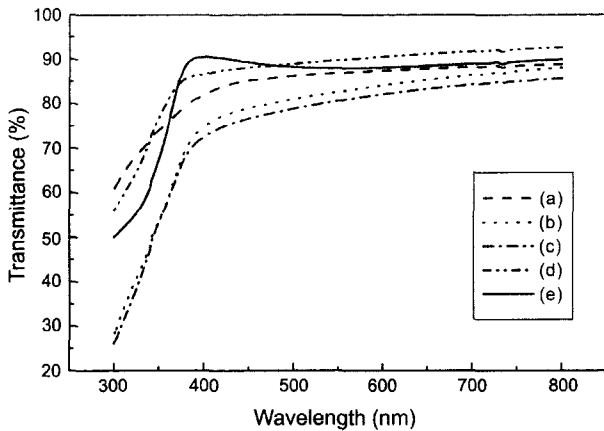


Fig. 4. Optical transmittance spectra of the films as a function of In_2O_3 contents of the pellets for In_2O_3 -doped ZnO films; (a) 1, (b) 0.7, (c) 0.5, (d) 0.3, and (e) 0.2 at%.

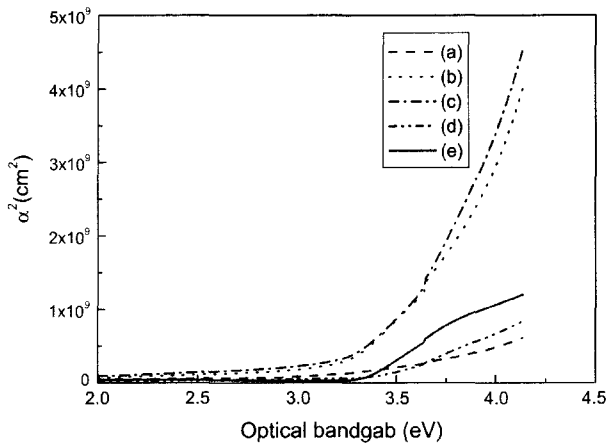


Fig. 5. Dependence of optical bandgap of the films as a function of In_2O_3 contents of the pellets for In_2O_3 -doped ZnO films; (a) 1, (b) 0.7, (c) 0.5, (d) 0.3, and (e) 0.2 at%.

광투과율을 나타내었다. 대체로 In_2O_3 의 양이 감소할수록 광투과도는 증가하였다. 이는 순수한 ZnO 막을 제조하였을 때, 높은 투과율을 나타내는 것과 연관이 있다. 미세 구조에서 관찰하였듯이 결정화가 진행되는 과정의 Fig. 4(b)와 (c)의 경우 In_2O_3 양의 감소에도 투과도가 감소함을 관찰할 수 있는데, 이는 캐리어 농도의 감소로 인한 것으로 생각된다. 또한, In_2O_3 의 양이 감소할수록 흡수단의 파장이 짧은 쪽으로 이동했음을 알 수 있는데 이러한 광흡수단의 이동은 캐리어 농도 증가에 기인하는 것으로 Moss-Burstein shift로 알려져 있다.^{16,17)} Fig. 4(d)와 (e)인 경우에는 가시영역에서 85% 이상의 광투과율을 나타내었다.

Fig. 5는 Fig. 4로부터 구한 광흡수계수의 제곱과 포톤 에너지의 관계곡선을 나타낸 것이다. Fig. 5에서 직선영역을 외삽하여 E_g 를 구할 수 있다. In_2O_3 의 농도가 감소할수록 광학적 에너지 밴드갭이 다소 감소하였으며, Fig.

5(b)와 (c)의 경우 약 3.2 eV로 순수한 ZnO 막의 3.3 eV 값보다 작은 값을 나타내었다. 이러한 광학적 에너지 밴드갭의 현저한 감소는 캐리어농도의 감소를 의미하며 앞의 광투과도 측정결과와 일치한다.

4. 결 론

투명전도성 산화물 박막인 In_2O_3 -doped ZnO를 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 1 at% 이하의 적은 In_2O_3 양이 첨가된 In_2O_3 -doped ZnO 출발물질에서 제조된 In_2O_3 -doped ZnO 막을 400°C 에서 제조하였다.

2. 1 at%의 In_2O_3 이 첨가된 출발물질에서 제조된 In_2O_3 -doped ZnO 막은 비정질상을 나타내었으며, 0.2~1 at% 첨가영역에서 출발물질의 In_2O_3 의 첨가량이 적을수록 In_2O_3 -doped ZnO 막의 결정성 및 전기·광학적특성이 우수하였다.

3. 0.7과 0.5 at%의 In_2O_3 이 첨가된 출발물질에서 증착된 In_2O_3 -doped ZnO 막은 약 3.2 eV 정도로 낮은 광학적 에너지밴드갭과 광투과율을 나타내었다.

4. In_2O_3 의 첨가량이 0.2 at% 정도인 출발물질에서 증착된 In_2O_3 -doped ZnO 막의 비저항값은 약 $6.0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 였고, 85% 이상의 광투과율을 나타내었다.

REFERENCES

1. K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, "Transparent Conductors-A Status Review," *Thin Solid Films*, **102** 1-46 (1983).
2. L. Davis, "Properties of Transparent Conducting Oxides Deposited at Room Temperature," *Thin Solid Films*, **236** 1-5 (1993).
3. B. H. Lee, I. G. Kim, and S. W. Cho, "Effect of Process Parameters on the Characteristics of Indium Tin Oxide Thin Film for Flat Panel Display Application," *Thin Solid Films*, **302** 25-30 (1997).
4. H. Ma, J. S. Cho, and C. H. Park, "Study of Indium Tin Oxide Thin Film Deposited at Low Temperature Using Facing Target Sputtering System," *Surf. and Coat. Technol.*, **153** 131-37 (2002).
5. S. Laux, N. Kaiser, and H. Lauth, "Room-temperature Deposition of Indium Tin Oxide Films with Plasma Ion-assisted Evaporation," *Thin Solid Films*, **335** 1-5 (1998).
6. Z. C. Zin, L. Hamberg, and C. G. Granqvist, "Optical Properties of Sputter-deposited ZnO:Al Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **64** [10] 5117-38 (1988).
7. T. Minami, H. Nanto, and S. Takada, "Highly Conductive and Transparent Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by R. F. Magnetron Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, 280-82 (1984).
8. P. Nunes, E. Fortunato, and R. Martins, "Influence of the Post-treatment on the Properties of ZnO Thin Films," *Thin Solid Films*, **383** 277-80 (2001).

9. P. Nunes, E. Fortunato, and P. Tonello, "Effect of Different Dopant Elements on the Properties of ZnO Thin Films," *Vacuum*, **64** 281-85 (2002).
10. P. K. Song, B. K. Ryu, and K. H. Kim, "Electrical Properties of Sputtered Gallium-doped Zinc Oxide Film Deposited Using Ne, Ar, or Kr Gas," **39** [10] 935-42 (2002).
11. K. S. Kim, J. Y. Seo, H. Y. Lee, and K. H. Kim, "Deposition Behaviors and Electrical Properties of Sb-doped SnO₂ Films by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition," **37** [2] 194-200 (2000).
12. Radhouane Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, "Tin Doped Indium Oxide Thin Films : Electrical Properties," *J. Appl. Phys.*, **83** [5] 2631-45 (1998).
13. Y.-J. Lin and C.-J. Wu, "The Properties of Antimony-doped Tin Oxide Thin Films from the Sol-gel Process," *Surf. and Coat. Technol.*, **88** 239-47 (1996).
14. C.-H. Lee, S.-I. Kim, and H.-S. Shin, "A Study on the Characteristics of MgO Thin Films Prepared by Electron Beam," **39** [12] 1171-76 (2002).
15. F. C. M. van del Pol, F. R. Blom, and J. A. Pompa, "R. F. Planar Magnetron Sputtered ZnO Films : Electrical Properties," *Thin Solid Films*, **204** 365-76 (1991).
16. B. E. Sernelius, "Self-energy Shifts in Heavily Doped, Polar Semiconductors," *Phys. Rev. B*, **36** 4478-887 (1987).
17. I. Hamberg, C. G. Granqvist, K. F. Berggren, B. E. Sernelius, and L. Engstrom, "Band Gap Widening in Heavily Sn-doped In₂O₃," *Phys. Rev. B*, **30** 3240-49 (1984).