

논문 2008-45SD-7-5

# PLD 법으로 제작한 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 박막의 광학적 및 전기적 특성

## ( A Study on the Optical and Electrical Properties of $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition )

신현호\*, 한정우\*, 강성준\*\*, 윤영섭\*\*\*

(Hyun Ho Shin, Jung Woo Han, Seong Jun Kang, and Yung Sup Yoon)

### 요약

본 연구에서는 펄스 레이저 법으로 200 mTorr 의 산소 분압에서 기판 온도를 200 °C 에서 600 °C 까지 변화시켜 가며, quartz 기판 위에  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  박막을 제작하여 광학적 및 전기적 특성을 조사하였다. XRD 측정을 통해  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  박막이 다결정 상태인 것을 알 수 있었으며, 기판 온도가 500 °C 로 증가함에 따라 35.5° 부근의  $\text{In}_2\text{O}_3$  (400) 피크는 감소한 반면 30.6° 부근의  $\text{In}_2\text{O}_3$  (222) 피크는 증가했다. 박막의 표면을 AFM 으로 조사한 결과, round type 의 결정립들이 관찰되었으며 표면 거칠기 값은 500 °C 에서 제작한 박막에서 가장 낮은 값 (6.15 nm) 을 나타내었다. 모든  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  박막이 가시광 영역에서 평균 82 % 이상의 투과율을 보였다. 또, 500 °C 에서 제작한  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  박막에서 가장 높은 캐리어 농도 ( $2.46 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) 값과 가장 낮은 비저항 ( $1.36 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ) 값을 나타내었다.

### Abstract

In this study,  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  thin films are prepared on quartz substrates by the pulsed laser deposition and their optical and electrical properties are investigated as the function of substrate temperatures (200 ~ 600 °C) at the fixed oxygen pressure of 200 mTorr. The XRD measurement shows that polycrystalline  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  thin films are formed. In the XRD measurement, the intensity of the (400)  $\text{In}_2\text{O}_3$  peak at 35.5° decreases and that of the (222)  $\text{In}_2\text{O}_3$  peak at 30.6° increases with the increase substrate temperature up to 500 °C. From the result of AFM measurement, the morphology of  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  thin films are observed as round-type grains. The lowest surface roughness (6.15 nm) is obtained for the  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  thin film fabricated at 500 °C. The optical transmittance of  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  thin films are higher than 82 % in the visible region. The maximum carrier concentration of  $2.46 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  and the minimum resistivity of  $1.36 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  are obtained also for the  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  thin film fabricated at 500 °C.

**Keywords :**  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  thin films, PLD, Transmittance, AFM, XRD

### I. 서론

투명 전도막은 가시광 영역에서 높은 투과도와 전기 전도도가 우수한 물리적 특성을 나타내는 재료이다. 최근 LCD 와 PDP 같은 평판 디스플레이 산업의 박막화와 태양전지에 대한 관심의 증가로 인하여 투명 전도막에 대한 연구가 각광을 받고 있다. 현재 투명 전도막으로는

ITO (Indium tin oxide) 박막이 주로 사용되고 있으나, 생산 단가가 높고 수소 플라즈마에 노출되었을 때 열화되는 단점이 있어 향후 이를 대체 할 우수한 전기적 및 광학적 특성을 가지는 투명 전도막 개발이 요구되고 있다. 현재 ITO 박막에 대한 대안으로 ZnO:Al, ZnO:Ga,  $\text{SnO}_2\text{:F}$  와 같이 도핑된 금속 산화막이나  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  시스템과 같은 다성분계 산화막 등이 연구되고 있다.<sup>[1~3]</sup>

이러한 산화막들 중에  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  시스템은 상온에서도 안정하며 우수한 광학적 및 전기적 특성을 가지고 있어 유망한 투명 전도막으로 주목받고 있다. 현재  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  (Indium zinc oxide) 박막을 제작하기 위한 방법으로는 sputtering 법<sup>[4~5]</sup>, chemical vapor deposition 법<sup>[6]</sup>, sol-gel 법<sup>[7]</sup>, spray pyrolysis 법<sup>[8]</sup> 등이 사용되고

\* 학생회원, \*\*\* 정회원, 인하대학교 전자공학과  
(Dept. of Electronics Engineering, Inha University)

\*\* 정회원, 전남대학교 전기및반도체공학과  
(Dept. of Electrical and Semiconductor Engineering,  
Chonnam National University)

접수일자: 2007년9월28일, 수정완료일: 2008년6월30일

있다. 그러나, 대부분의 연구에서는 sputtering 법이 이용되고 있으며 조성비  $x$  ( $x=[Zn]/[Zn+In]$ )의 변화에 따른 박막의 특성을 분석하는 연구에 초점이 맞춰져 있다.<sup>[7-9]</sup>  $In_2O_3$ -ZnO 박막을 투명 전도막으로 응용하기 위해서는 보다 폭 넓고 깊이 있는 연구가 필요하며, 이를 위해서는 다양한 박막 증착 기술과 공정 변수에 따른 연구가 병행되어야 한다.

본 연구에서는 고출력의 레이저를 사용함으로써 증착 속도가 빠르며, 산화막 제작이 용이하고 타겟의 조성에 근접한 박막을 제작할 수 있는 pulsed laser deposition (PLD) 법으로  $In_2O_3$ -10wt%-ZnO 타겟을 이용하여 기판 온도 변화에 따른  $In_2O_3$ -ZnO 박막의 광학적 및 전기적 특성을 조사하여 투명 전도막으로의 응용 가능성을 알아 보고자 하였다.

## II. 실험 방법

펄스 레이저 법을 사용하여 quartz 기판에  $In_2O_3$ -ZnO 박막을 증착하였다. 그림 1 에 펄스 레이저 장비에 대한 개략도를 나타내었다.

펄스 레이저 시스템에서 챔버 안의 초기 진공은  $5 \times 10^{-6}$  Torr 까지 형성하였으며, 타겟은  $In_2O_3$ -10wt%-ZnO 로 혼합된 지름 1인치 타겟을 사용하였다. 레이저 원은 248 nm 파장을 갖는 KrF 엑시머 레이저 (Lamda Physics, Compex 205) 를 사용하였으며 펄스당 180 mJ 의 레이저 에너지와 5 Hz 의 반복 주기로 타겟에 조사하였다. 레이저가 타겟의 새로운 면에 조사되도록 하기 위하여 타겟을 회전시켰다. 본 실험에서는 산소 분압을 200

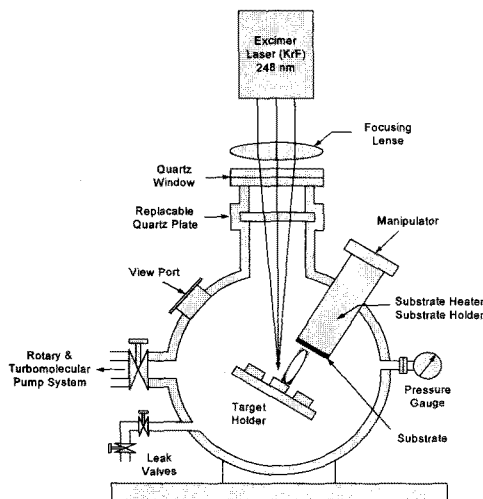


그림 1. PLD 장치의 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of PLD apparatus.

mTorr 로 고정시키고, 기판온도를 200 °C 에서 600 °C 까지 변화시켜 주면서 기판 온도의 변화에 따른  $In_2O_3$ -ZnO 박막의 광학적 및 전기적 특성 변화를 조사하였다.

$In_2O_3$ -ZnO 박막의 결정성 및 우선 배향성을 조사하기 위해 X-ray Diffractometer (XRD, Philips, PW 3020) 를 이용하였고, Atomic Force Microscope (VG, Microlab 310F, AFM) 로 박막의 표면 상태를 조사하였다. 투과도는 UV-vis spectrometer (Cary-500) 를 이용하여 측정하였다. 전기적 특성은 van der Pauw 법을 이용한 Hall effect measurement (Accent, HL5500PC) 로 조사하였다.

## III. 결과 및 토의

그림 2 는 200 mTorr 의 고정된 산소 분압에서 기판 온도를 200 °C 에서 600 °C 까지 변화시켜 가며 제작한  $In_2O_3$ -ZnO 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

JCPDS 카드를 참조하여 XRD 패턴을 분석한 결과, 모든 피크들이  $In_2O_3$  형태의 구조에 잘 부합됨을 알 수 있었다. 또한, 200 °C 이상에서 제작한 박막들이 다결정  $In_2O_3$  로 구성되어 있다는 것도 관찰할 수 있었다. 200 °C 에서 제작한 박막에서 30.6°, 35.5° 와 62° 부근에서 피크가 발견되었으며, 이는 각각  $In_2O_3$  (222),  $In_2O_3$  (400),  $In_2O_3$  (622) 피크와 일치하는 것이다. 기판 온도가 500 °C 까지 상승함에 따라  $In_2O_3$  (222) 피크는 증가하였으나,  $In_2O_3$  (400) 와  $In_2O_3$  (622) 피크는 감소하였다. 특히,  $In_2O_3$  (222) 피크는 다른 피크들에 비해서 가

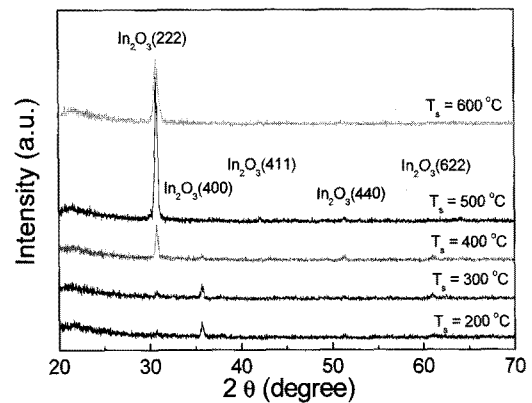


그림 2. 200 mTorr 산소 분압에서 기판 온도에 따른  $In_2O_3$ -ZnO 박막의 XRD 패턴

Fig. 2. The XRD patterns of the  $In_2O_3$ -ZnO thin films fabricated at a fixed oxygen pressure of 200 mTorr with various substrate temperatures.

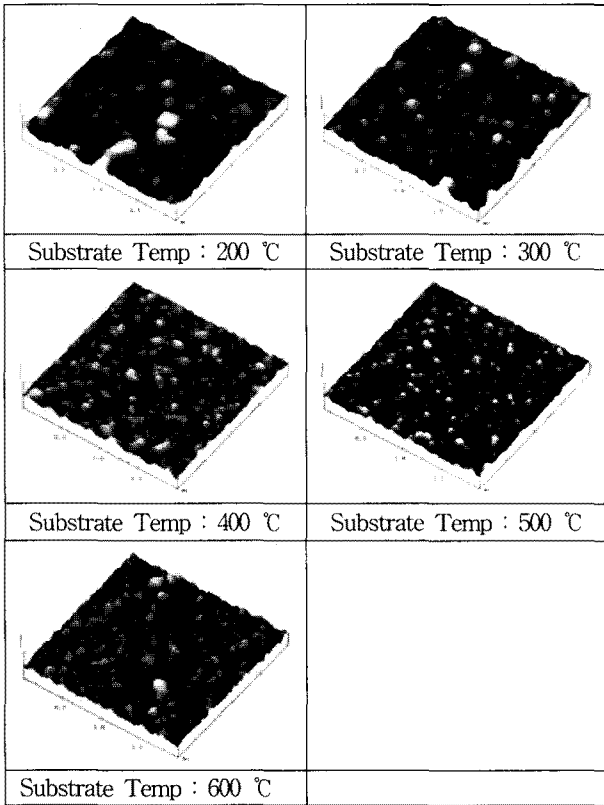


그림 3. 200 mTorr 산소 분압에서 기판 온도에 따른  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  박막의 AFM 사진  
 Fig. 3. The AFM images of  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  thin films fabricated at a fixed oxygen pressure of 200 mTorr with various substrate temperatures.

파르게 상승한 것을 볼 수 있는데, 이는  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  박막이 높은 (222) 배향성을 가지고 있음을 나타내는 것이다.

그림 3은 200 mTorr의 고정된 산소 분압에서 기판 온도를 200 °C에서 600 °C까지 변화시켜 가며 제작한  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  박막의 AFM 사진을 나타낸 것이다.

AFM 사진을 통해 결정립들이 round-type으로 성장했음을 알 수 있다. 낮은 온도에서 제작한 박막의 표면은 결정립들의 경계가 불분명하지만 기판 온도가 상승함에 따라 결정립들 간의 경계가 보다 뚜렷해지는 것을 확인할 수 있으며, 결정립들의 크기도 비교적 동일한 크기로 성장한 것을 알 수 있다.

그림 4는 200 mTorr의 고정된 산소 분압에서 기판 온도에 따른  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  박막의 표면 거칠기 값을 나타낸 것이다. 기판 온도가 200 °C에서 500 °C까지 상승함에 따라 표면 거칠기 값은 9.58 nm에서 6.15 nm로 감소하였다. 500 °C에서 제작한 박막에서 가장 낮은 표면 거칠기를 갖는 이유는 충분한 열에너지가 원자(adatom)들이 격자들의 알맞은 위치를 점유하는 것을 도와줌으로써

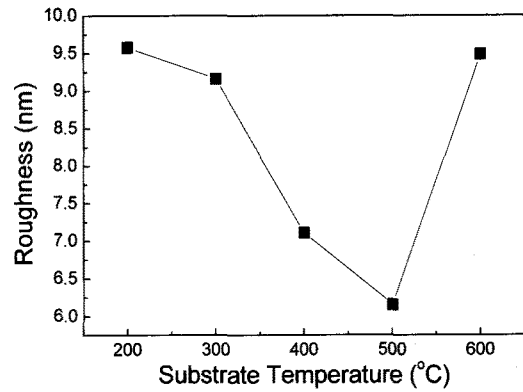


그림 4. 200 mTorr 산소 분압에서 기판 온도에 따른  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  박막의 표면 거칠기 값  
 Fig. 4. The surface roughness of  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  thin films fabricated at a fixed oxygen pressure of 200 mTorr with various substrate temperatures.

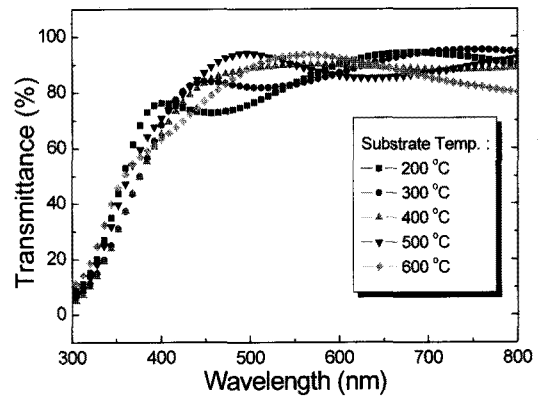


그림 5. 200 mTorr의 고정된 산소 분압에서 기판 온도에 따른  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  박막의 투과도 곡선  
 Fig. 5. The optical transmittance spectra of  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  thin films fabricated at a fixed oxygen pressure of 200 mTorr with various substrate temperatures.

보다 화학적으로 안정된 결합을 이루어 표면에너지가 낮아지기 때문인 것으로 생각된다. 한편, 600 °C에서 증착한 박막에서 표면 거칠기 값은 9.48 nm로 다시 증가하였다. 이는 고온으로 인해 표면으로부터 원자(adatom)들이 분해되고 재증발(re-evaporated)되면서 박막 표면이 거칠어지는 것으로 생각된다. 이와 같은 표면 거칠기의 차이는 그림 6에 나타낸 전기적인 특성에도 일부 영향을 미친 것으로 보인다.

그림 5는 200 mTorr의 산소 분압과 기판 온도를 200 °C에서 600 °C까지 변화시켜 가면서 제작한  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  박막의 투과도 곡선을 나타낸 것이다. 그림 5에서 보듯

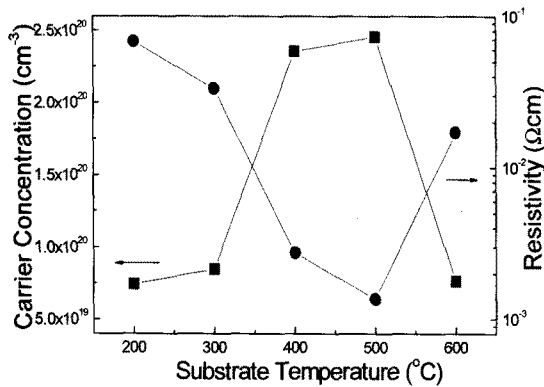


그림 6. 200 mTorr 의 고정된 산소 분압에서 기판 온도에 따른  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  박막의 캐리어 농도 및 비저항 곡선

Fig. 6. The carrier concentration and resistivity of  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  thin films fabricated at a fixed oxygen pressure of 200 mTorr with various substrate temperatures.

이,  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  박막의 투과도 곡선이 파장에 따라 진동하는 것을 볼 수 있는데 이는 두 계면 (공기-박막, 박막-기판) 사이의 간섭 현상 때문이다.<sup>[10]</sup> 또, 모든 박막이 약 380 nm 부근에서 가파르게 흡수되는 영역이 관찰되었으며 가시광 영역에서의 투과율은 평균 82 % 의 이상을 나타내었다. 200 °C에서 제작한 박막에서는 blue 영역 (450 nm ~ 500 nm) 에서 다소 낮은 투과도를 나타내었지만 기판 온도의 변화는 가시광 영역 (380 nm ~ 780 nm) 에서의 박막의 투과도 변화에 큰 영향을 끼치지 않는 것으로 생각된다.

그림 6은 기판 온도 변화에 따라 제작한  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  박막의 캐리어 농도와 비저항 값을 van der Pauw 법으로 측정된 결과를 나타낸 것이다.

ZnO 박막은 침입형 아연 (interstitial Zn)과 산소 공공 (oxygen vacancy) 과 같은 결함을 포함하고 있는 화합물 반도체이다. 이러한 결함들이 이온화 과정을 거쳐 박막의 전기전도도에 영향을 미치는 캐리어들을 생성한다. 그림 6에서 보듯이, 캐리어 농도와 비저항 값은 각각  $10^9 \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  범위와  $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ } \Omega\text{cm}$  범위를 나타내었다. 기판 온도가 500 °C 까지 상승함에 따라 캐리어 농도는 증가하였고, 비저항 값은 감소하였다. 이는 기판온도가 상승함에 따라 산소의 증발에 의한 산소 공공이 증가하기 때문인 것으로 생각된다.<sup>[5]</sup> 한편, 600 °C 에서 증착한 박막에서의 캐리어 농도의 감소와 비저항 값의 증가는 산소 공공의 발생 비율보다  $\text{Zn}^{2+}$  이온들이 충분한 활동 에너지를 얻어  $\text{In}^{3+}$  의 자리를 차지함으로써 나타나는 캐

리어의 손실이 더 큰 영향을 미침으로써 발생하는 현상으로 사료된다.<sup>[11]</sup>

#### IV. 결 론

본 연구는 펄스 레이저 법으로  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  박막을 제작하여 기판 온도 변화에 따른 광학적 및 전기적 특성을 조사하였다. 박막의 구조적 특성 분석 결과, 박막이 다결정 상태를 알 수 있었다. 또한, 30.6° 부근의  $\text{In}_2\text{O}_3$  (222) 피크가 500 °C 까지 기판 온도가 상승함에 따라 우선 배향되는 것이 관찰되었다. 박막의 표면 거칠기는 기판 온도가 500 °C 까지 상승함에 따라 9.58 nm 에서 6.15 nm 로 감소하였으나 600 °C 에서 제작한 박막에서는 9.48 nm 로 다시 증가하였다. 모든 박막이 가시광 영역에서 평균 82 % 이상의 투과율을 보였으며, 기판 온도는 투과도의 변화에 큰 영향을 끼치지 못했다. 박막의 전기적 특성은 van der Pauw 법을 이용하여 측정하였으며, 500 °C 에서 제작한 박막의 캐리어 농도 값은  $2.46 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , 비저항 값은  $1.36 \times 10^{-3} \text{ } \Omega\text{cm}$  로 가장 좋은 값을 나타내었다.

본 연구를 통해  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  박막의 투명 전도막으로의 응용 가능성을 제시하였으며, 추후 보다 낮은 기판 온도와 후열 처리에 대한 연구를 진행한다면 flexible display 에 이용되는 poly-carbonate와 같은 기판에도  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  박막의 응용이 가능하리라 생각된다.

#### 참 고 문 헌

- [1] B. Yaglioglu, Y. J. Huang, H. Y. Yeom, D. C. Paine, "A study of amorphous and crystalline phases in  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-10 wt.}\%$  ZnO thin films deposited by D.C. magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, Vol. 496, pp. 89-94, 2006.
- [2] B. T. Lee, T. H. Kim, S. H. Jeong, "Growth and characterization of single crystalline Ga-doped ZnO films using rf magnetron sputtering", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 39, pp. 957-961, 2006.
- [3] H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, M. Okuda, "Low resistivity transparent conducting Al-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition", *Thin Solid Films*, Vol. 445, pp. 263-267, 2003.
- [4] Y. S. Song, J. K. Park, T. W. Kim, C. W. Chung, "Influence of process parameters on the characteristics of indium zinc oxide thin films deposited by DC magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, Vol. 467, pp. 117-120, 2004.

- [5] Y. S. Jung, J. Y. Seo, D. W. Lee, D. Y. Jeon, "Influence of DC magnetron sputtering parameters on the properties of amorphous indium zinc oxide thin film", *Thin Solid Films*, Vol. 445, pp. 63-71, 2003.
- [6] A. Wang, J. Dai, J. Cheng, M. P. Chudzik, T. J. Marks, R. P. H. Chang, C. R. Kannewurf, "Charge transport, optical transparency, microstructure, and processing relationships in transparent conductive indium-zinc oxide films grown by low-pressure metal-organic chemical vapor deposition", *J. Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, pp. 327-329, 1998.
- [7] S. Y. Lee, B. O. Park, "Electrical and optical properties of  $\text{In}_2\text{O}_3$ -ZnO thin films prepared by sol-gel method", *Thin Solid Films*, Vol. 484, pp. 184-187, 2005.
- [8] J. H. Lee, S. Y. Lee, B. O. Park, "Fabrication and Characteristics of Transparent Conducting  $\text{In}_2\text{O}_3$ -ZnO Thin Films by Ultrasonic Spray Pyrolysis", *Mater. Sci. Eng. B*, Vol. 127, pp. 267-271, 2006.
- [9] T. Moriga, T. Okamoto, K. Hiruta, A. Fujiwara, I. Nakabayashi, "Structures and physical properties of films deposited by simultaneous DC sputtering of ZnO and  $\text{In}_2\text{O}_3$  or ITO targets", *J. Solid. State. Chem.*, Vol. 155, pp. 312-319, 2000.
- [10] F. K. Shan, G. X. Liu, W. J. Lee, B. C. Shin, "Structural, Optical and Electrical Properties of Transparent Conductive  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Doped ZnO Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition", *J. Korean, Phys. Soc.*, Vol. 50, pp. 626-631, 2007.
- [11] D. Y. Ku, I. H. Kim, I. Lee, K. S. Lee, T. S. Lee, J. H. Jeong, B. Cheong, Y. J. Baik, W. M. Kim, "Structural and Electrical Properties of Sputtered Indium-Zinc Oxide Thin Films", *Thin Solid Films*, Vol. 515, pp. 1364-1369, 2006.

---

 저 자 소 개
 

---



신 현 호(학생회원)  
대한전자공학회 논문지  
제44권 SD편 제5호 참조



한 정 우(학생회원)  
2006년 명지대학교  
전자공학과 학사졸업.  
2007년~현재 인하대학교  
전자공학과 석사 과정.  
<주관심분야 : LED, 투명전도막 >



강 성 준(정회원)  
대한전자공학회 논문지  
제44권 SD편 제5호 참조



윤 영 섭(정회원)  
대한전자공학회 논문지  
제44권 SD편 제5호 참조