

다양한 버퍼층 위에 증착한 In_2O_3 박막의 구조, 광학 및 전기적 특성

김문환^{1,a}

¹ 신라대학교 자동차기계공학과

Structural, Optical, and Electrical Properties of In_2O_3 Thin Films Deposited on Various Buffer Layers

Moonhwan Kim^{1,a}

¹ Department of Automotive and Mechanical Engineering, Silla University, Busan 617-736, Korea

(Received April 30, 2012; Revised June 20, 2012; Accepted June 21, 2012)

Abstract: The effects of various buffer layers on the In_2O_3 transparent conducting films grown on glass substrates by radio-frequency reactive magnetron sputtering were investigated. The In_2O_3 thin films were deposited at 400°C of growth temperature and 100% of oxygen flow rate. The optical, electrical, and structural and morphological properties of the In_2O_3 thin films subjected to buffer layers were examined by using ultraviolet-visible spectrophotometer, Hall-effect measurements, and X-ray diffractometer, respectively. The properties of In_2O_3 thin films showed different results, depending on the type of buffer layer. As for the In_2O_3 thin film deposited on ZnO buffer layer, the average transmittance was 89% and the electrical resistivity was $7.4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$. The experimental results provide a way for growing the transparent conducting film with the optimum condition by using an appropriate buffer layer.

Keywords: Buffer layer, In_2O_3 thin film, Magnetron sputtering

1. 서론

최근에 박막 태양전지, 플라즈마 디스플레이 패널, 평판 투명 히터, 전기변색 창 (electrochromic windows), 유기 발광 다이오드 산업 분야가 급속히 발전함에 따라 투명 전극으로 응용 가능한 낮은 비저항 ($<10^{-3} \Omega\text{cm}$)과 높은 투과율 ($>80\%$)을 갖는 투명 전도 산화막 (transparent conducting oxide films)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1-3]. 현재 널리 응용되고 있는 투명 산화막 중에서, In_2O_3 박막은 약 3.7 eV의 넓은 밴드갭 에너지를 갖는 n-형 반도체로

써, 가시광선과 근적외선 영역에서 높은 투과율과 낮은 전기 전도도를 갖고, 기판과의 우수한 접착력으로 인하여 광전 변조기와 액정 디스플레이의 전도막으로 사용되고 있으나, 성장 변수에 따라 In_2O_3 박막의 광학 및 전기적 특성은 크게 달라진다. 특히, 박막의 전기 상태는 증착 조건에 따라 절연체 혹은 도체의 특성을 갖는 것으로 보고되고 있다 [4].

투명 전도막의 질 (quality)은 박막의 광학 투과율과 전기 비저항 값에 따라 결정되며, 이 값은 태양전지와 디스플레이 소자에 응용하기 위하여 매우 중요하다. 일반적으로 대면적 증착과 저온 성장이 가능한 마그네트론 스퍼터링 방법으로 성장시킨 박막의 광학

a. Corresponding author; mhkim@silla.ac.kr

및 전기적 특성은 성장 온도, 챔버 압력, 불순물 도핑 농도, 반응성 가스의 분압, 후열처리 온도와 같은 증착 조건에 따라 큰 차이를 나타낸다. 특히, 성장 변수는 결정 입자의 크기와 형상, 광학 밴드갭 에너지의 크기와 전하 운반자의 농도를 변화시키기 때문에, 입자의 크기와 형상이 제어 가능한 나노 구조의 박막을 증착하는 것은 박막의 화학 및 물리적 특성을 최적화시키는데 필수적이다. 지금까지 여러 성장 변수를 사용하여 최적의 특성을 갖는 나노 구조의 박막을 성장시키기 위하여 다양한 증착 방법이 개발되어 왔다. 그러나, 투명 전도막 성장 시 기판과 박막 사이에 증착되는 버퍼층이 박막에 미치는 효과에 대한 연구는 상대적으로 많지 않다. Yu 등 [5]은 SiO_2 , Ta_2O_5 , Al_2O_3 , TiO_2 와 같은 무기 버퍼층이 이온빔 보조 증착법을 사용하여 성장된 플렉서블 ITO 박막 (indium tin oxide)에 미치는 광학 및 역학적 특성을 조사하였다. 그들은 Ta_2O_5 버퍼층을 증착하였을 때 ITO 박막의 광학 투과율은 최대이었으며, SiO_2 버퍼층의 경우에 판 저항 (sheet resistance)은 최소값을 나타내었고, TiO_2 버퍼층을 사용할 때, 가장 우수한 전기적 안정도를 나타냄을 발표하였다. Shrotriya 등 [6]은 ITO 박막으로 제작된 투명 양극과 폴리머 층 사이에 V_2O_5 와 MoO_3 버퍼층을 삽입한 폴리머 기반의 광전지 (photovoltaic cells)를 제작하였으며, 이때 증착한 버퍼층이 ITO와 활성층 사이의 바람직하지 않는 화학 반응을 방지하는데 중요한 역할을 수행함을 입증하였다. F. I. Lai 등 [7]은 유기금속 분자선 에피증착법을 사용하여 사파이어 기판 위에 ZnO 버퍼층을 갖는 InN 박막을 성장시켜서 박막의 구조와 광전 특성을 조사하였는데, InN 박막의 질이 증가함을 관측하였다.

본 연구에서는 반응성 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 최적의 In_2O_3 투명 전도막을 성장시키기 위하여 증착 변수로 다양한 버퍼층을 선택하였다. 유리 기판 상부에 두께 400 nm인 CuO, Pt, ZnO, AlN 버퍼층을 라디오파 마그네트론 스퍼터링 방법으로 먼저 증착하였고, 그 성장된 버퍼층 위에 In_2O_3 박막을 증착하여 버퍼층이 In_2O_3 박막의 구조, 광학 및 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

다양한 버퍼층 Pt, CuO, ZnO, AlN 박막과 In_2O_3 박막은 라디오파 (radio frequency, rf) 마그네트론 스퍼터링

장치를 사용하여 증착 온도 400°C에서 크기 10 mm×10 mm인 유리 기판 (Corning 2010) 상부에 순차적으로 성장시켰다. 유리 기판은 증류수, 아세톤, 메탄올의 순서로 각각 10분 동안 초음파 세척하였고, 질소 가스로 습기를 제거한 후에 기판 고정대에 장착하였다. 다양한 버퍼층은 직경 2"인 Pt, Cu, ZnO, Al 타겟을 상업적으로 구매하여 라디오파 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착 온도 300°C에서 유리 기판 상부에 400 nm의 두께로 성장하였다. In_2O_3 박막을 증착하기 위하여 스퍼터링 타겟으로 직경 2", 두께 0.25"를 갖는 금속 In (순도: 99.999%)을 사용하였고, 타겟과 기판 사이의 간격은 5 cm로 유지하였다. 챔버의 초기 진공도는 로타리 펌프와 터보 펌프를 사용하여 5×10^{-6} Torr로 배기하였다. 초기에 스퍼터링 가스로 아르곤 가스를 주입하여 플라즈마를 생성시킨 후 아르곤 가스의 공급을 중단하고 반응성 가스인 산소를 100% 공급하였다. 이때 공급되는 O_2 가스의 양은 유량 제어기 (mass flow controller)로 조절하여 60 sccm으로 공급하였다. 증착 시 기판의 온도는 기판 고정대 뒤에 장착되어 있는 할로젠 램프를 가열하여 400°C로 고정하였고, 기판 고정대를 15 rpm의 속도로 회전시켜 균일한 박막을 증착하였다. 타겟 표면의 오염 물질을 제거하고 최적의 조건에서 증착하기 위하여 30분 동안 예비 스퍼터링을 수행한 후에 본 스퍼터링을 실시하였다.

박막의 결정 구조는 X-선 회절법 (x-ray diffraction: Shimadzu XRD-6000)으로 조사하였으며, 박막의 투과도 측정은 자외선-가시광 분광기 (UV-VIS spectrophotometer, Ultraspec-3300 Pro)를 사용하여 파장 300-1,100 nm 영역에서 수행하였으며, 이 결과를 이용하여 광학 밴드갭 에너지를 계산하였다. 박막의 전기적 특성은 van der Pauw 방법을 이용하는 Hall 효과 측정 장치 (Ekopia, HMS-5500)를 사용하여 전하 운반자의 농도, 전기 비저항과 홀 이동도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 증착 온도 400°C에서 산소 유량비 100%를 공급하여 다양한 버퍼층 위에 성장된 In_2O_3 박막에 대한 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다. 그림 1(a)에서 보듯이, 버퍼층 없이 직접 유리 기판 위에 성장한 In_2O_3 박막의 경우에 4개의 회절 피크가 관측되었다. 주 피크는 2θ 의 값이 30.50°와 35.45°인 지점에서

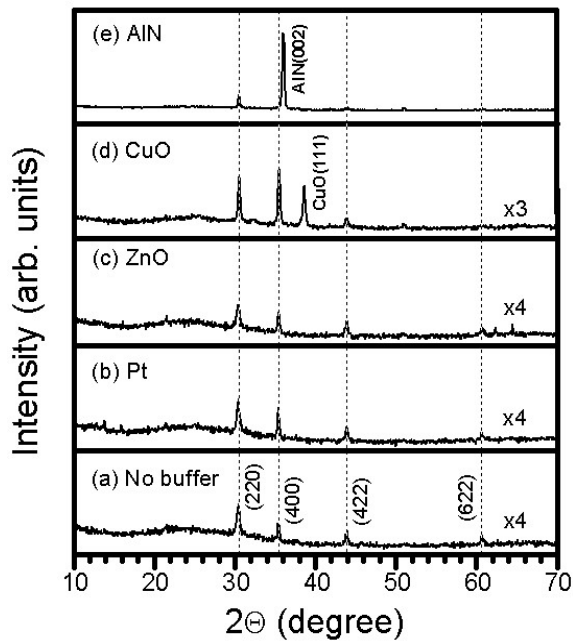


Fig. 1. XRD patterns of In_2O_3 thin films deposited on various buffer layers of (a) glass without buffer layer, (b) Pt, (c) ZnO, (d) CuO, and (e) AlN.

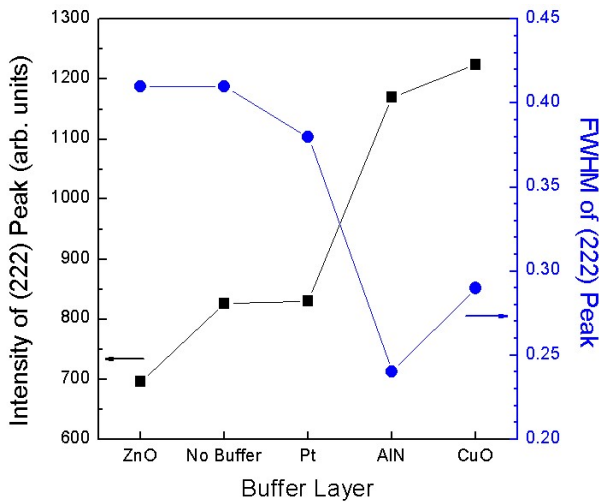


Fig. 2. Intensity and FWHM of the (222) peak for the In_2O_3 thin films deposited on various buffer layers.

발생하였고, 상대적으로 작은 회절 세기를 갖는 피크들은 43.95° 와 60.70° 에서 관측되었다. 전자는 In_2O_3 (222)와 (400)면에서 회절된 피크들이며, 후자는 In_2O_3 (422)와 (622)면에서 각각 발생한 회절 피크였으며, JCPDS #06-0416와 일치하는 입방 구조를 나타내었다.

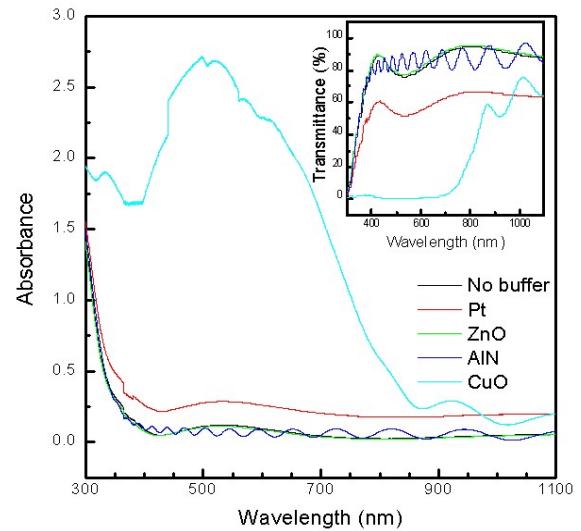


Fig. 3. Absorbance and transmittance spectra of In_2O_3 thin films deposited on various buffer layers.

유리 기판과 In_2O_3 박막 사이에 증착된 버퍼층의 종류에 따라 In_2O_3 주 회절 피크의 세기가 다르게 나타났다. 버퍼층이 없는 유리 기판, Pt와 ZnO 버퍼층 상부에 증착된 In_2O_3 박막의 경우에, In_2O_3 (222)면에서 반사된 회절 피크의 세기가 (400)면의 회절 피크의 세기보다 상대적으로 증가하였다. 이에 반하여, CuO 버퍼층 위에 증착된 In_2O_3 박막의 경우에는 (400)면의 회절 피크의 세기가 (222)면의 회절 신호의 세기보다 1.1배 증가하였으며, CuO 버퍼층에서 발생한 CuO (111) 회절 신호도 관측되었다. AlN 버퍼층을 사용한 경우에 In_2O_3 주 피크는 (222)면에서 관측되었으며, 이 신호와 함께 AlN (002)면의 회절 피크들이 측정되었다. 버퍼층 상부에 증착된 In_2O_3 결정 구조는 입방 구조임을 확인할 수 있었다.

그림 2는 다양한 버퍼층 상부에 증착된 In_2O_3 박막의 (222)면 회절 피크의 세기와 반치폭의 크기를 나타낸 것이다. 회절 피크의 세기는 CuO 버퍼층 상부에 증착된 박막에서 최댓값을 나타내었고, ZnO 버퍼층을 사용한 경우에 회절 피크의 세기는 최솟값을 보였다. 반치폭의 크기는 AlN 버퍼층을 사용한 경우에 0.24° 로써 최솟값을 나타내었으며, 이 경우에 잘 알려진 Scherrer의 식 [8]을 사용하여 계산한 결정 입자의 크기는 100 nm 이었다. 전반적으로 다양한 버퍼층을 사용하여 증착한 In_2O_3 박막에서 (222)면 회절 피크의 반치폭과 세기는 반비례 경향을 나타내었다.

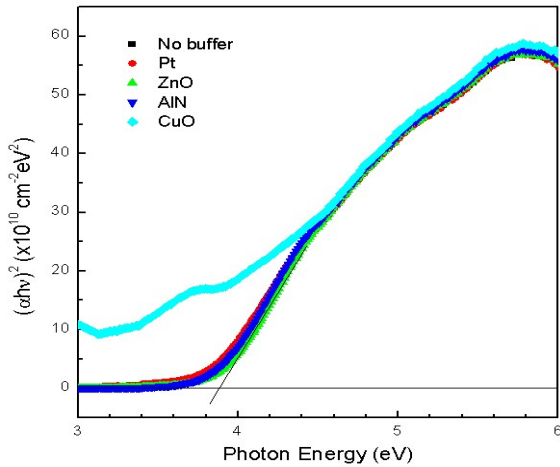


Fig. 4. Plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs photon energy $h\nu$ for the In_2O_3 thin films deposited at various buffer layers.

그림 3은 자외선-가시광 분광기를 사용하여 서로 다른 버퍼층 위에 증착한 In_2O_3 박막에서 측정된 광학 흡수율 (absorbance)과 투과율 (transmittance) 스펙트럼을 나타낸 것이다. Pt 버퍼층 위에 증착된 In_2O_3 박막의 평균 투과율은 파장 영역 400-1,100 nm에서 61%이었으나, CuO 버퍼층을 사용한 경우에 투과율은 가시광 영역에서 1.3%로 매우 낮았으나 파장 700 nm에서 증가하기 시작하여 파장 1,000 nm에서 최대 투과율 75%를 나타내었다. 파장 영역 400-1,100 nm에서 평균 투과율은 버퍼층 없는 유리 기판, ZnO, AlN 버퍼층을 사용한 경우에 각각 82%, 83%, 84%이었다. 특히, AlN 버퍼층 상부에 증착된 In_2O_3 박막의 경우에 생성되는 결정 입자들이 균일하여 입사하는 빛이 박막 내부에서 산란될 확률이 작아서 투과율이 증가하는 것으로 설명할 수 있다 [9]. 이때 관측되는 투과율의 파장 변화에 따른 진동 곡선은 In_2O_3 박막과 버퍼층 경계에서 반사되는 입사 빛의 간섭 현상에 의해 형성되는 간섭무늬이며 경계면이 광학적으로 미끄러운 평면으로 되어있음을 의미한다 [10]. 유리 기판 위에 증착된 버퍼층의 종류에 따라 평균 투과율의 크기는 파장에 따라 차이를 보였다. 본 연구에서 특정한 버퍼층 위에 증착된 가시광과 근적외선 영역에서 높은 투과율을 갖는 In_2O_3 박막은 태양 전지와 광전 소자의 투명 전극으로 응용하기에 적합하다.

일반적으로 직접 전이하는 반도체 박막의 경우에 광학 흡수 계수 α 와 입사 광자의 에너지 $h\nu$ 와의 관계는 $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ 으로 표현할 수 있다 [11].

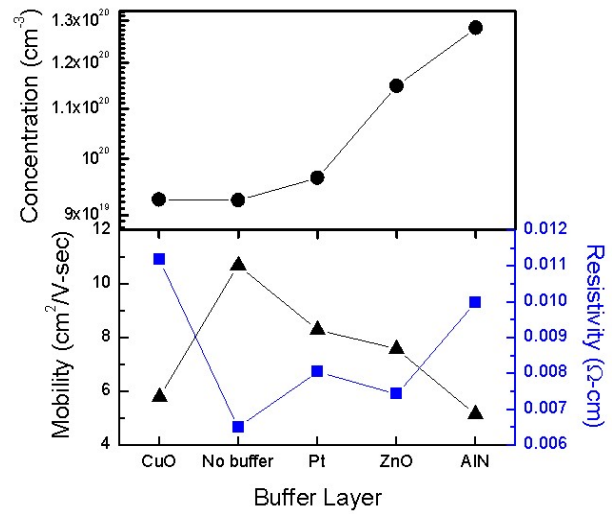


Fig. 5. Carrier concentration, Hall mobility and electrical resistivity of In_2O_3 thin films deposited at various buffer layers.

여기서 E_g 는 광학 밴드갭 에너지, A 는 상수를 나타내며, 광학 밴드갭 에너지는 x 축을 입사 광자의 에너지 $h\nu$, y 축을 $(\alpha h\nu)^2$ 의 값으로 선택한 Fig. 4에서 급격히 증가하는 흡수단 영역의 데이터 값을 가장 잘 맞추는 선을 $\alpha = 0$ 인 지점으로 그어서 x 축과 만나는 지점의 x 축 좌표로 결정하였다. In_2O_3 박막의 광학 밴드갭 에너지는 삽입되는 버퍼층 CuO, Pt, AlN, 버퍼층없는 glass, ZnO에 따라서 각각 2.96, 3.71, 3.76, 3.79, 3.83 eV으로 결정되었다. 광학 밴드갭 에너지는 버퍼층의 종류에 따라 최대 870 meV의 차이를 보였다. 이 결과로부터 유리 기판 상부에 적절한 버퍼층을 선택함으로써 밴드갭 에너지를 제어할 수 있음을 알 수 있다.

그림 5는 다양한 버퍼층 위에 두께 450 nm로 증착된 In_2O_3 박막의 전기적 특성 변화를 나타낸 것이다. 산소 유량비 100%에서 CuO 버퍼층 위에 증착된 In_2O_3 박막의 경우에 전하 운반자의 농도는 $9.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 이동도 $5.8 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$, 비저항 값은 $1.1 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 이었다. 전하 운반자의 농도는 CuO, 버퍼층 없는 Glass, Pt, ZnO, AlN 버퍼층의 순으로 갈수록 증가하는 추세를 보였으며, 비저항 값은 AlN 버퍼층과 버퍼층 없는 glass 기판 상부에 증착된 In_2O_3 박막의 경우에 각각 $9.9 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 과 $6.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 을 나타내었으며, CuO 버퍼층을 사용한 경우에 최댓값을 나타내었다.

4. 결 론

반응성 라디오파 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 다양한 버퍼층 위에 In_2O_3 투명 산화막을 증착하여 그 박막의 구조, 전기 및 광학적 특성을 조사하였다. In_2O_3 박막에 대한 XRD 측정 결과로써 버퍼층의 종류에 따라 주 피크의 세기가 다르게 나타남을 알 수 있었다. 광학 밴드갭 에너지와 전기 비저항 값은 사용한 버퍼층에 따라 현저한 차이를 보였다. CuO와 ZnO 버퍼층 위에 증착된 In_2O_3 박막의 밴드갭 에너지는 각각 최솟값과 최댓값을 나타내었으며, 전기 비저항값은 각각 $1.1 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ 와 $7.4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 이었다. 실험 결과로부터, 버퍼층이 In_2O_3 박막의 구조, 전기 및 광학적 특성을 선택적으로 제어하는데 중요한 변수임을 알 수 있었다.

REFERENCES

- [1] P. Prathap, G. Gowri Devi, Y. P. V. Subbaiah, K. T. Ramakrishna Reddy, and V. Ganesan, *Curr. Appl. Phys.*, **8**, 120 (2008).
- [2] F. K. Shan, G. X. Liu, B. C. Shin, and W. J. Lee, *J. Korean Phys. Soc.*, **54**, 916 (2009).
- [3] S. Cho, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **10**, 185 (2009).
- [4] P. Malar, B. C. Mohanty, and S. Kasiviswanathan, *Thin Solid Films*, **488**, 26 (2005).
- [5] Z. Yu, Y. Li, F. Xia, and W. Xue, *Surf. Coat. Technol.*, **204**, 131 (2009).
- [6] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, C. W. Chu, and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 073508 (2006).
- [7] F. I. Lai, S. Y. Kuo, W. T. Lin, W. C. Chen, C. N. Hsiao, Y. K. Liu, and J. L. Shen, *J. Cryst. Growth*, **320**, 32 (2011).
- [8] S. Cho and S. W. Cho, *J. KIEEME*, **25**, 193 (2012).
- [9] J. Kwak and S. Cho, *J. Korean Vac. Soc.*, **19**, 224 (2010).
- [10] Y. M. Lu, C. M. Chang, S. I. Tsai, and T. S. Wey, *Thin Solid Films*, **447**, 56 (2004).
- [11] H. Ko, W. P. Tai, K. C. Kim, S. H. Kim, S. J. Suh, and Y. S. Kim, *J. Cryst. Growth*, **277**, 352 (2005).
- [1] P. Prathap, G. Gowri Devi, Y. P. V. Subbaiah, K. T. Ramakrishna Reddy, and V. Ganesan, *Curr. Appl.*