

산소공공 농도에 따른 MZO 투명전도성 박막의 구조적 및 전기적 특성

이종현* · 이규만**

**한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부 미래융합공학전공

Effect of the Concentration of Oxygen Vacancies on the Structural and Electrical Characteristics of MZO Thin Films

Jong Hyun Lee* and Kyu Mann Lee**

**Future Convergence Engineering Major, Dept. of Energy, Materials and Chemical Engineering,
Korea University of Technology and Education

ABSTRACT

We have investigated the effect of the concentration of oxygen vacancies on the characteristics of Mo-doped ZnO (MZO) thin films for the TCO (transparent conducting oxide). For this purpose, MZO thin films were deposited by RF magnetron sputtering at different substrate temperature from room temperature to 300°C. The electrical resistivity of the MZO films decreases with increasing substrate temperature up to 100°C and then gradually increases at higher temperatures. To investigate the influences of the ambient gases, the flow rate of oxygen and hydrogen in argon was varied from 0.1 sccm to 0.5 sccm. The MZO thin films were preferentially oriented to the (002) direction, regardless of the ambient gases used. The electrical resistivity of the MZO thin films increased with increasing O₂ flow rates, whereas the electrical resistivity decreased sharply under an Ar+H₂ atmosphere and was nearly the same, regardless of the H₂ flow rate used. As the oxygen vacancy concentration increases, the resistivity intended to decrease. In conclusion, Oxygen vacancy affects the MZO thin film's electrical characteristics. All the films showed an average transmittance of over 80% in the visible range.

Key Words : MZO Thin Film, RF-magnetron Sputtering, Substrate Temperature, Hydrogen Flow Rate, Oxygen Flow Rate

1. 서 론

디스플레이의 기술개발이 활발해지면서 CRT를 시작으로 LCD를 거쳐 현재는 간단한구조를 지니고 자체발광을 할수 있는 OLED가 디스플레이 디바이스에 많이 적용이 되고 있다. 이후 투명 디스플레이 제작을 차세대 디스플레이로 조명하면서, 가시광 영역에서 높은 광투과율과 좋은 전기적 특성을 갖는 투명전극의 소재의 연구가 증가

하고 있다[1-3].

투명전극소재의 연구로 TCO(Transparent Conducting Oxide) 소재 개발이 증가하고 있고 최근에는 ITO(Indium tin oxide)가 투명전극의 소재로 보편적으로 쓰이고 있다. 하지만 인듐의 자원희소성으로 인한 가격의 불안정성과 Flexible 트랜스에서 기계적 유연성이 떨어지며 플라즈마 처리시 박막표면에서 In과 Sn이 환원되는 단점이있다. 이러한 단점을 해소하기 위해 대체물질로 ZnO 기반의 물질의 연구 되고 있다[4-5].

현재 TCO 소재에 대한 연구로 ZnO물질에 Al, In, Ga, B,

†E-mail: kmlee@koreatech.ac.kr

Mo 등 금속 물질을 도핑하여 낮은 비저항 값과 높은 캐리어농도를 얻으려는 연구가 이루어지며 최근에는 Al, In에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 특히 Mo은 Zn를 치환함으로써 상대적으로 많은 4개의 자유전자를 형성할수 있다는 점에서 적은양의 Mo 도핑으로도 캐리어 농도를 증가시킬수 있다 [6-8].

이번 연구에서는 RF magnetron sputtering을 이용하여 MZO(Mo Zinc Oxide) 박막을 증착하였으며, 증착 온도 및 분위기 가스의 유량이 MZO 박막의 산소공공 농도, 구조적 및 전기적 특성에 어떻게 영향을 미치는지에 대하여 분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 98%의 ZnO, 2%의 MoO₃ 조성의 타겟으로 RF Magnetron Sputter로 25°C~300°C까지 기판의 온도를 조건을 달리하여 증착을 진행하였고 Hall measurement을 사용하여 각 온도 별 비저항, 캐리어 농도, 모빌리티를 측정하여 최적의 온도를 찾은 후 그 온도를 기준으로 환원/산화분위기로 각각 수소/산소가스를 0.1sccm에서 0.5sccm까지 유량을 달리하여 증착을 진행하였으며 유량 별 환원/산화 분위기 속에서 투명전극의 소재로서 적합한 조건을 찾음을 연구 목표로 두었다. 이때 투명전극의 소재의 기준은 비저항이 10²이하이며, 80%이상의 광투과도로 지켜야 상업적으로 사용이 가능하다.

증착된 MZO 박막의 결정구조 분석을 위하여 X-ray diffraction (RIGAKU, RTP300RC)을 이용하였고 carrier concentration, mobility, resistivity 등의 전기적 특성은 Hall effect measurement (HMS-3000)로 측정하였다. 성분 분석 및 전기적 특성의 추가적 분석을 위해 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 이용하여 분석하였다.

Table 1. Sputtering conditions of MZO films

Deposition parameters	Conditions
Target	ZnOMoO ₃ (982wt%)
Substrate	Glass (coming 7059)
Initial pressure(torr)	3.0 x 10 ⁻⁵
Working pressure (torr)	3.0 x 10 ⁻³
Film thickness(nm)	140
Substrate temperature (°C)	RT (25°C) ~ 300°C
RF power(W)	60
Deposition time(min)	40
Gas ambient(sccm)	Ar:40, H ₂ flow rate: 0.1-0.5, O ₂ flow rate: 0.1~0.5

3. 결과 및 고찰

Fig 1은 기판 온도에 따라 증착 된 MZO 박막의 전기적 특성을 알아보기 위해 Hall effect measurement를 이용하여 분석한 그래프이다. Fig 1에서 볼 수 있듯이 carrier mobility와 carrier concentration이 100°C에서 가장 높게 측정되었으며 그로인한 비저항 역시 100°C에서 2.266x10⁻⁴Ωcm로 가장 낮은 값이 측정되었다. 100°C의 증착 온도에서 가장 좋은 전기적 특성을 나타냈기 때문에 가스 분위기에 따른 MZO 박막의 특성연구는 100°C에서 진행하였다.

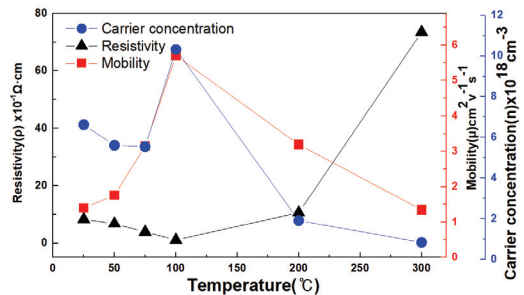


Fig. 1. Resistivity, Mobility and Carrier Concentration of MZO thin films deposited at various temperatures.

Fig 2와 3은 100°C 챔버 내에 수소분위기와 산소분위기를 형성하여 증착하고 분위기 가스의 유량별로 전기적 특성을 나타낸 그래프이다. Fig 2를 보면 수소유량이 증가할수록 모빌리티와 캐리어 농도는 증가하는 경향을 보이며 그에 따른 박막의 비저항이 감소하는 경향을 보여준다. 이는 수소가 유입됨에 따라 챔버 내에 형성된 환원성 분위기 때문에 MZO의 산소가 환원되어 캐리어 생성기구인 산소공공이 형성되고 이 산소공공에 의하여 캐리어가 발생되기 때문이다[9-11]. Fig3을 보면 모빌리티는 규칙적이지 않고 캐리어 농도는 감소하는 경향을 보이고 있다. 비저항은 산소유량이 증가할수록 증가하는 경향을 보이며 이는 모빌리티보다 캐리어 농도가 비저항을 결정짓는데 더 많은 영향을 끼침을 알 수 있다. 또한 산소가 유입됨에 따라 챔버 내에 형성된 산화성 분위기 때문에 MZO의 산소 공공이 산소로 채워짐으로써 이 산소공공 농도의 감소에 의하여 캐리어가 감소되기 때문이다[9-11].

Fig 4와 5는 100°C에서 수소분위기와 산소분위기에서 증착 된 MZO 박막의 결정구조적 특성을 알아보기 위해 XRD 패턴으로 나타낸 그래프이다. Fig 4와 5는 34.2°에서 (002)peak, 62.3°에서 미세한 (103)peak을 보이고 이는 표준 ZnO peak와 일치한다. 이는 산소분위기와 수소 분위기에서 증착 된 MZO박막 모두 Mo이온과 Zn이온이 치환반응이 정상적으로 이루어 졌음을 보여준다.

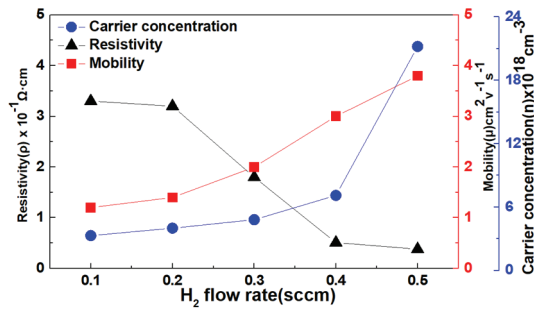


Fig. 2. Resistivity, Mobility and Carrier Concentration of MZO thin films deposited at 100 °C with various H₂ gas flow rate.

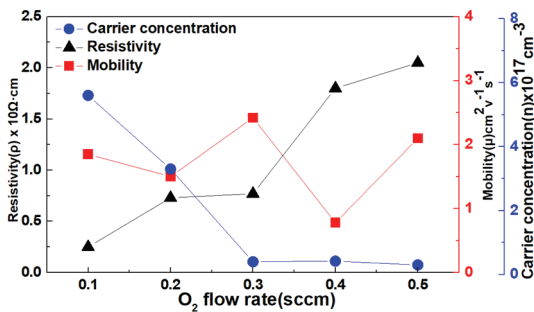


Fig. 3. Resistivity, Mobility and Carrier Concentration of MZO thin films deposited at 100 °C with various O₂ gas flow rate.

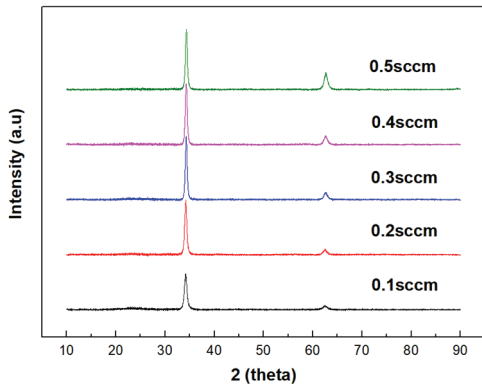


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of MZO thin films deposited with various temperatures.

Fig. 6과 7은 100°C에서 수소분위기와 산소분위기에서 증착 된 MZO 박막의 산소 성분인 O1s의 XPS 스펙트럼을 피팅 한 결과이다. TCO의 O1s를 분석하면 결합에너지(binding energy)에 따라 high, middle, low의 세가지 피크로 나뉜다. 먼저, high peak는 표면의 -OH기 등의 성분에 관련

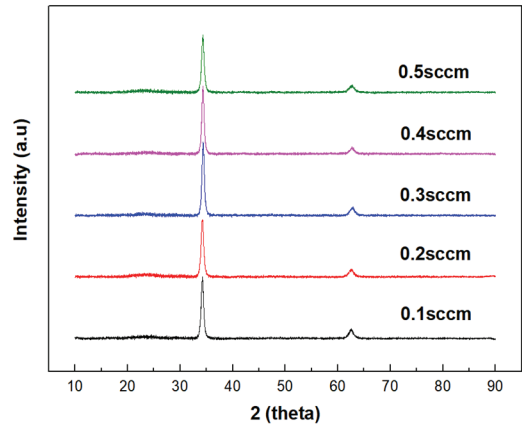


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of MZO thin films deposited at 100 °C with various O₂ gas flow rate.

되어 있고, middle peak는 산소 공공 등의 산소 결함에 관련 되어 있다. Low peak는 격자 내의 산소를 나타낸다[12,13]. Fig. 6에서 보듯이 수소유량이 증가함에 따라 산소공공을 나타내는 middle peak 면적의 비율이 증가함을 보이고 있으며 산소공공의 증가에 따른 Fig. 2의 캐리어 농도의 증가를 뒷받침하고 있다. Fig. 7를 보면 수소분위기 에서와 달리 산소유량이 증가함에 따라 산소공공을 나타내는 middle peak의 면적 비율이 감소하는 모습을 보인다. 이는 산소공공의 감소에 따른 Fig. 3에서의 캐리어 농도의 감소를 뒷받침하고 있다.

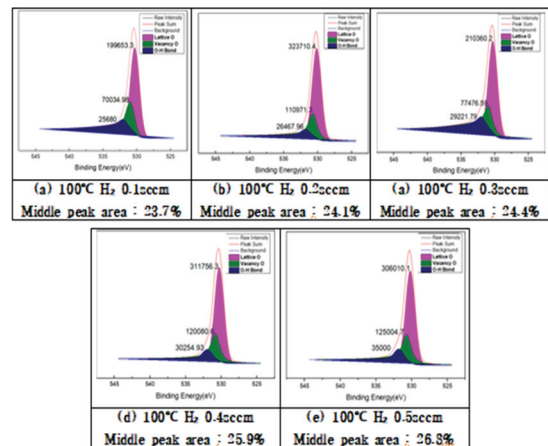


Fig. 6. X-ray Photo Electron Spectroscopy images of MZO thin films deposited at 100°C with various H₂ gas flow rate.

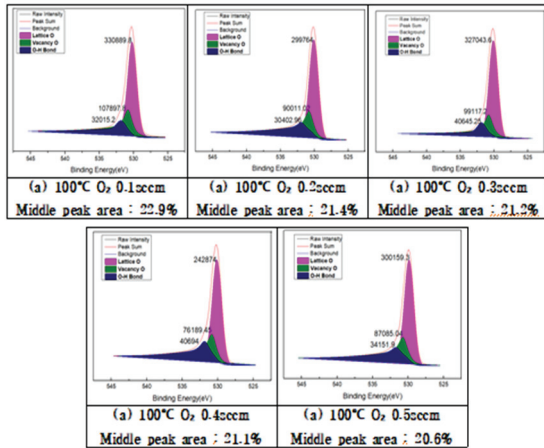


Fig. 7. X-ray Photo Electron Spectroscopy images of MZO thin films deposited at 100°C with various O₂ gas flow rate.

Fig 8과 9는 UV-Vis spectrophotometer로 측정한 100°C에서의 수소분위기와 산소분위기 가스 유량에 따른 투과율을 나타낸 것이다. 분위기가스와 유량에 상관없이 가시광선 영역인 380nm-780nm 범위의 영역에서의 평균 광 투과율이 80%이상을 보여준다. 이는 TCO에 쓰일 수 있는 박막의 조건을 만족하였다.

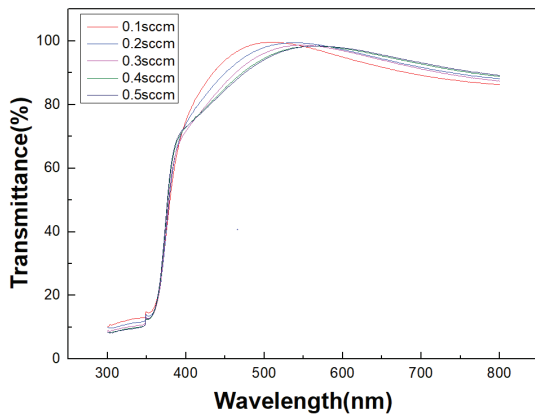


Fig. 8. UV/VIS Spectrometer transmittance of MZO thin films deposited at 100 °C with H₂ gas flow rate.

4. 결 론

(1) 기판 온도에 따른 전기적 특성을 분석한 결과, 100°C에서 특성이 가장 우수하여 100°C를 최적 온도로 선정하였다.

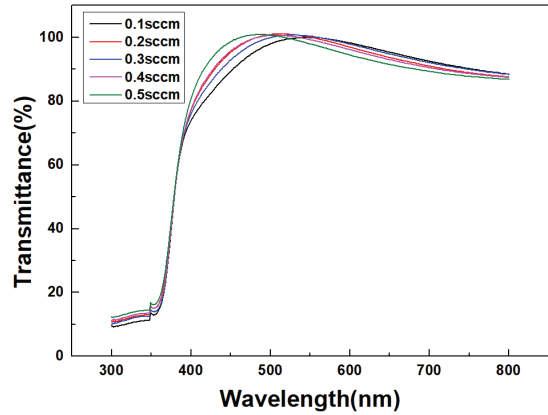


Fig. 9. UV/VIS Spectrometer transmittance of MZO thin films deposited at 100 °C with various O₂ gas flow rate.

(2) 수소가스 유량이 증가할수록 MZO 박막의 전기비저항이 점진적으로 감소하였으며, 이는 환원성 분위기 때문에 MZO 박막의 산소공공 양의 증가에 따른 전하캐리어의 증가때문이다. 100°C, 수소 0.5sccm 조건에서 증착된 박막의 최저 비저항 값은 $4.1 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 이다.

(3) XPS를 통한 O1s의 성분 분석에서는 수소를 첨가했을 때 산소공공을 뜻하는 middle peak가 증가하였다. 이는 수소유량이 증가함에 따라 산소공공의 양이 증가함을 나타낸다.

감사의 글

본 논문은 교육부의 재원으로 한국연구재단의 BK21 FOUR 사업, 2021학년도 한국기술교육대학교 교수교육연구진흥과제 및 2022년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업(2021RIS-004)의 결과입니다.

참고문헌

1. K. Ishibashi, K. Hirata, and N. Hosokawa, "Mass spectrometric ion analysis in the sputtering of oxide targets", Journal of Vacuum Science & Technology A., 10, Iss. 4, pp. 1718-1722 (1992).
2. K. Tominaga, T. Ueda, T. Ao, A. Katkoka, and I. Mori, "ITO films prepared by facing target system", Thin Solid Films, 281-282, pp. 194-197 (1996).
3. Y. Hoshi, H. Kato, and K. Funatsu, "Structure and electrical properties of ITO thin films deposited at high rate by facing target sputtering", Thin Solid Films, 445,

- pp. 245-250 (2003).
4. Radhouane Bel Hadj Tahar, Takayuki Ban, Yutaka Ohya, and Yasutaka Takahashi, "Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties", *J. Appl. Phys.*, 83, pp. 2631-2645 (1998).
 5. Tania Konry, Robert S. Marks, "Physico-chemical studies of indium tin oxide-coated fiber optic biosensors", *Thin Solid Films*, 492, pp. 313-321 (2005).
 6. Takafumi Aoi, Nobuto Oka, Yasushi Sato, Ryo Hayashi, Hideya Kumomi and Yuzo Shigesato. "DC sputter deposition of amorphous indium-gallium-zinc-oxide(a-IGZO) films with H₂O introduction", *Thin Solid Films*, 518, pp. 3004-3007 (2010)
 7. H. Hosono, "Ionic amorphous oxide semiconductors: Material design, carrier transport, and device application", *Journal of non-crystalline solids*, 352, pp.851-858 (2002).
 8. K. Nomura, T. Kamita and H. Hosono, "Effects of diffusion of hydrogen and oxygen on electrical properties of amorphous oxide semiconductor, In-Ga-Zn-O", *ECS J Solid State Sci. Technol.* 2, p5-p8 (2013)
 9. N. Ito, Y. Sato, P.K. Song, A. Kaijio, K. Inoue, and Y. Shigesato, "Electrical and optical properties of amorphous indium zinc oxide films", *Thin Solid Films*, 496(1), pp.99-103 (2006).
 10. S. I. Hann and H. B. Kim, "A Study on Properties of RF-sputtered Al-doped ZnO Thin Films Prepared with Different Ar Gas Flow Rates," *Appl. Sci. Converg. Technol.* 25(6), pp. 145-148 (2016)
 11. K. L. Hong and K. M. Lee, "Effect of Substrate Temperature and Gas Flow Rate of Atmosphere Gases on Structural and Electrical Properties of AZO Thin Film," *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, 20, pp. 1-6 (2021).
 12. K. K. Banger, Y. Yamashita, K. Mori, R. L. Peterson, T. Leedham, J. Rickard, and H. Sirringhaus, "Low-temperature, high-performance solution-processed metal oxide thin-film transistors formed by a 'sol-gel on chip' process", *Nature Materials*, 10, pp. 45-50 (2011).
 13. Y. S. Jung, J. Y. Seo, D. W. Lee, and D. Y. Jeon, "Influence of DC magnetron sputtering parameters on the properties of amorphous indium zinc oxide thin film", *Thin Solid Films*, 445, pp.63-71(2003).
-
- 접수일: 2023년 2월 13일, 심사일: 2023년 3월 7일,
 게재확정일: 2023년 3월 7일