

펄스레이저증착법으로 증착한 Indium Zinc Oxide 박막의 물성

최학순¹, 정일교¹, 신문수¹, 김현오¹, 김용수^{1,a}

¹ 울산대학교 물리학과 및 에너지 하베스트-스토리지 연구센터

Properties of Indium Zinc Oxide Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition

Hak-Soon Choi¹, Il-Kyo Jeong¹, Mun-Soo Shin¹, Heonoh Kim¹, and Yong Soo Kim^{1,a}

¹ Department of Physics and Energy Harvest-Storage Research Center, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received April 25, 2011; Revised June 23, 2011; Accepted June 27, 2011)

Abstract: Recently, n-InZnO/p-CuO oxide diode has attracted great attention due to possible application for selector device of 3-dimensional cross-point resistive memory structures. To investigate the detailed properties of InZnO (IZO), we have deposited IZO films on the fused quartz substrate using PLD (pulsed laser deposition) method at oxygen pressure of 1~100 mTorr and substrate temperature of RT~600°C. The influence of oxygen pressure and substrate temperature on structural, optical and electrical of IZO films is analyzed using XRD (x-ray diffraction), SEM (scanning electron microscopy), UV-Vis spectrophotometry, spectroscopic ellipsometry (SE) and hall measurements. The XRD results shows that the deposited thin films are polycrystalline over 300°C of substrate temperature independent of oxygen pressure. The resistivity of films was increased as oxygen pressure and substrate temperature decrease. The thickness and optical constants of the deposited films measured with UV-Vis spectrophotometer were also compared with those of broken SEM and SE results.

Keywords: InZnO, Pulsed laser deposition, Electrical/optical characteristic, TCO (transparent conductive oxide)

1. 서 론

다양한 광전자소자들의 전극 및 기관으로 광범위하게 활용 가능한 투명전도성산화물 (transparent conductive oxide, TCO)은 최근 많은 관심을 끌고 있다 [1]. TCO로 가장 활발히 연구되는 물질은 불순물이 도핑된 In₂O₃, SnO₂, 그리고 ZnO와 같은 이원계 전이금속 산화물이다 [2]. 이 중 ZnO는 친환경적이며, 저렴하게 제조 가능할 뿐 아니라, 전기적, 광학적 특성 조절이 용이하여 가장 각광받고 있는 투명전도성산화물 재료이다. 하지만 ZnO는 대기 중에 노출될 경우 산소의 영

향으로 Zn과 O의 정량비 (stoichiometry)가 변하면서 전기적/광학적 성질이 변하여 그 응용 한계가 있다 [2]. 이를 개선하기 위해 In, Ga, Al 등의 불순물을 도핑하여 전도성과 투과성이 우수할 뿐 아니라 화학적으로도 안정한 박막을 구현하려는 연구가 활발히 진행 중이다 [3-6].

TCO 물질에게 요구되는 기본적인 특성은 낮은 비저항 ($\leq 5 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$)과 가시광 영역 (400~700 nm)에서 80% 이상의 투과도이다. 또한 차세대 3차원 적층 비휘발성 저항 변화 메모리 (ReRAM; resistance switching random access memory)의 셀 선택 소자 [8], 평판표시소자의 박막 트랜지스터나 태양전지 [2] 등의 투명전극으로 활용되기 위해서는 저온 (< 300°C)

a. Corresponding author; yskim2@ulsan.ac.kr

증착이 필수적이다.

이들 중 In 원소를 함유한 $\text{In}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (IZO) 박막은 기존의 ITO (indium tin oxide; $\text{In}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}$)에 비하여 열적/화학적 매우 안정적인 특성을 보여 차세대 TCO 물질로 많은 각광을 받고 있다 [4,11]. 지금까지 InZnO 박막은 저온에서 스퍼터링 [5], PLD (pulsed laser deposition) [7], MOCVD (metal organic chemical vapor deposition) [12] 등의 방법으로 산소분압의 변화에 따른 박막의 특성에 대해 주로 보고되었다. 하지만 증착 온도에 따른 박막의 광학적/전기적 특성에 대한 연구는 부족한 편이다. 본 연구에서는 쿼츠 기판 위에 In_2O_3 를 함유한 ZnO을 PLD 법으로 증착하였으며, 기판 온도 변화와 산소 분압에 따른 IZO 박막의 구조적, 광학적 및 전기적 특성에 대해 조사하였다.

2. 실험 방법

InZnO 타겟은 다음과 같은 순서로 만들었다. 먼저 고순도의 In_2O_3 분말 (99.99%, 고순도코리아)과 ZnO 분말 (99.9%, 고순도코리아)을 1:1 몰 비율로 평량하여, 24시간 불밀을 실행 후 건조시켰다. 건조된 혼합물 덩어리를 분쇄한 후, 성형틀에서 4 톤의 힘으로 1분간 가압하여 성형하였다. 성형된 타겟은 소결로에서 $1,100^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 소결시켰다. 소결된 타겟은 표면과 옆면을 연마하여, 직경 1 inch, 두께 5 mm의 크기로 만들어, 70°C 에서 24시간 동안 건조시켰다. 제작된 InZnO 타겟을 챔버에 장착한 후, 표면 불순물 제거를 위해 엑시머 레이저 (Coherent, COMPex-Pro, 248 nm)로 펄스 당 200 mJ로 20분 간 사전 스퍼터링을 진행하였다. 사용한 기판은 쿼츠 ($20 \times 20 \text{ mm}^2$)이고, 메탄올 및 아세톤으로 각각 3분씩 3회에 걸쳐 세정하였고, 이후 증류수로 행군 후 건조 질소로 건조하였다. 박막 증착은 레이저 에너지 밀도를 4 J/cm^2 , 펄스 반복도는 5 Hz, 타겟과 기판과의 거리를 50 mm로 고정하고, 기판 온도를 상온에서 600°C 까지 변화시키면서, 각 기판온도에 대해 산소 (O_2) 분압을 1 mTorr에서 100 mTorr로 변화하면서 각각 45분 동안 증착하였다.

본 연구에서 사용한 스퍼터링 장비의 개요와 증착 조건은 그림 1과 표 1에 나타내었다.

PLD 법으로 증착된 IZO 박막의 광학적 특성을 알아보기 위해 UV-Vis 분광기 (HP8,453)로 투과도/반사도를 측정하였고, 타원편광분광기 (Horiba Jobin Yvon, UVISEL)를 이용하여 박막의 유전상수를 구하

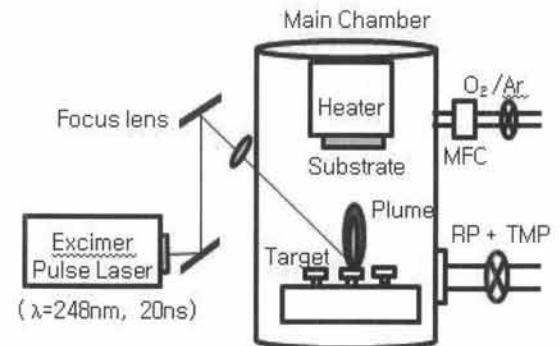


Fig. 1. Schematic diagram of pulsed laser deposition system.

Table 1. Deposition condition for the indium alloyed ZnO thin films.

Parameter	Value
Target	InZnO 50 at.% alloyed ZnO Size: 1 inch / 4 t
Energy Density	4 J/cm^2
Repet	5 Hz
Base Pressure	$< 5 \times 10^{-7}$ Torr
Working Pressures	100, 10, 1 mTorr
Gas (O_2) Flow Rate	20 sccm
Substrate Temperatures	RT - 600°C
Distance btw Substrate & Target	50 mm
Thickness of deposited films	0.5 - $1 \mu\text{m}$

여 굴절률 및 감쇄율을 계산하였다.

증착된 IZO 박막의 구조 및 미세 구조는 X-선 회절분석기 (Rigaku, RAD-3C) 및 주사전자현미경 (FEL, Quanta 200)로 확인하였다. 그리고 박막의 전기적인 특성은 van der Pauw 방법을 적용한 홀 효과 측정을 통하여, 이의 비저항, 운반자 농도 및 이동도를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 PLD 법으로 100, 10, 1 mTorr의 산소 분압과 각각의 산소 분압에 대해 기판 온도를 상온, 150,

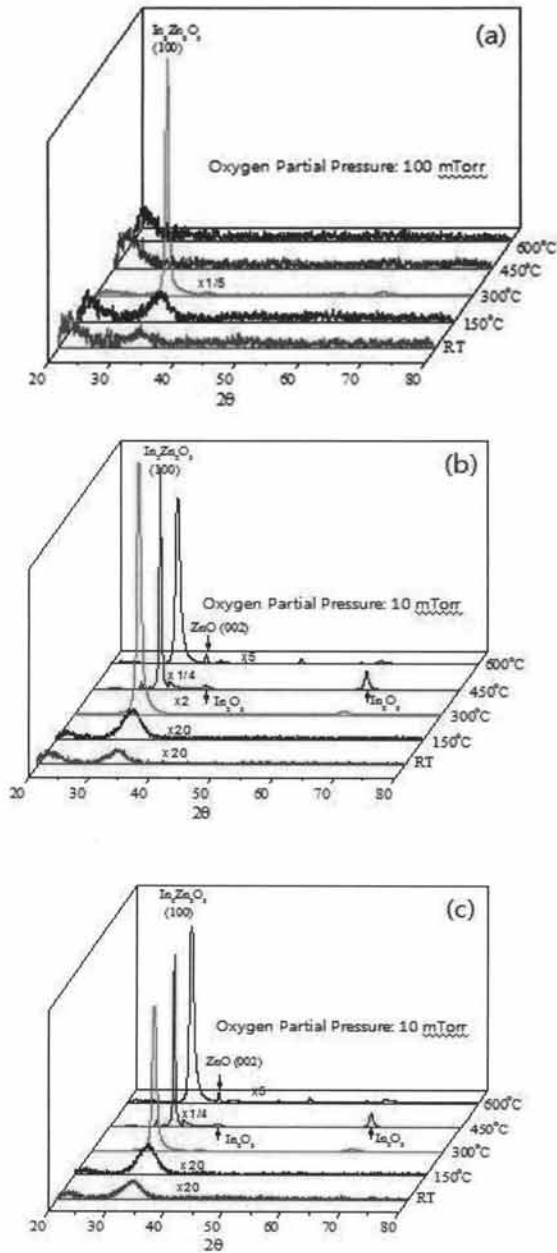


Fig. 2. X-ray diffraction results of IZO thin films prepared by PLD at various O₂ partial pressure with different temperature (a) 100 mTorr, (b) 10 mTorr, (c) 1 mTorr.

300, 450, 600°C에서 증착한 IZO 박막의 XRD 측정 결과이다. 산소 분압에 무관하게 150°C 이하의 기판 온도에서 증착된 InZnO 박막은 비정질 상을 보였고, 기판 온도를 300°C로 높일 때 (100) In₂Zn₂O₃ 단일상을 보였다. 하지만 10 mTorr 이하의 산소 분압에서

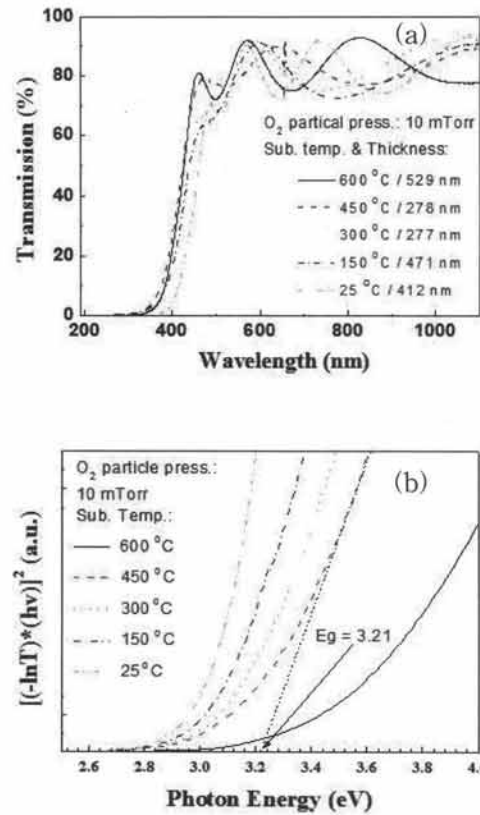


Fig 3. (a) Transmission results of IZO thin films prepared by PLD at O₂ partial pressure of 10 mTorr with different temperature, (b) it's Tauc plot.

기판 온도를 450°C로 높임에 따라 (100) In₂Zn₂O₃ 피크 크기는 감소하였고, In₂O₃ (440) 상과 ZnO (113), (002)상이 나타났다. 이러한 이차상 분리는 기판 온도가 600°C로 높일 때 더욱 명확하게 관찰되었다. 단 산소분압이 100 mTorr의 경우는 1 및 10 mTorr 경우 달리, 450°C이상의 증착온도에서 비정질 상이 다시 관찰되었다. 이는 유입된 산소가 결정립 경계에 누적되어 결정립 성장을 억제하는 것으로 해석할 수 있지만, 정확한 원인을 추가 분석 중이다. 이 XRD 결과는 표면 SEM 관찰 결과와 일치한다.[그림 6 참조] 이상의 결과는 InZnO 단일 상을 얻기 위해서는 산소 분압 1~100 mTorr 이하에서 기판 온도를 300°C 이하로 유지해야 함을 보여주고, 특히 기판 온도가 300°C에서 증착한 시료가 가장 좋은 결정성을 가졌다.

그림 3(a)는 UV-Vis 광분광기로 측정한 10 mTorr

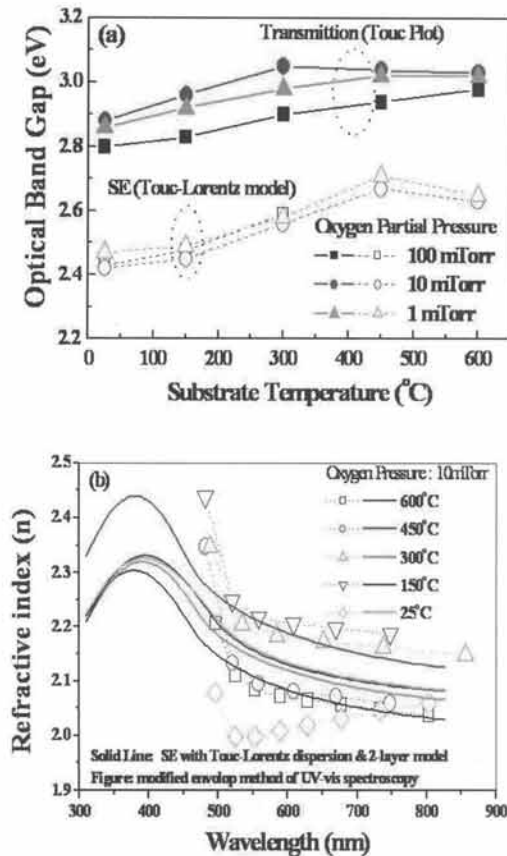


Fig 4. The graph of (a) optical band-gap energy and (b) refractive index calculated through spectroscopic ellipsometry (S.E.) and Tauc plot method.

산소 분압에서 기판 온도에 따른 증착한 IZO 박막들에 대한 190~1100 nm 파장 영역의 투과율(%)이다. 시료의 두께는 투과 스펙트럼의 간섭 효과를 이용한 변형 포락선법(modified envelope method) [9]으로 구한 것이다. 모든 시료는 기판 온도에 무관하게 평균 약 85%의 투과율을 보였다. 특히, 기판 온도가 300°C 이상에서 증착한 박막은 최대 95%의 투과율을 보였다. 이러한 특성은 XRD 결과와 같이 비교해 볼 때, 박막의 결정성이 우수할수록 밴드 에지에서 흡수 감소로 투과율이 개선되는 것을 보여주고 있다. 그림 3(b)는 10 mTorr 산소 분압에서 기판 온도에 따른 박막의 투과율 결과를 Tauc plot [3]하여 얻은 광학적 밴드-갭 에너지를 나타내었다. 기판 온도가 증가할수록 밴드갭 에너지도 증가하였고, 이러한 결과는 전기적 측정 결과와 동일 경향이였다. 즉

캐리어 농도 증가에 따른 광학적 밴드-갭 에너지의 증가 현상인 Moss-burstein 효과 [5]로 설명할 수 있다. 10 mTorr 산소 분압에서 증착한 InZnO 박막에 대한 Tauc plot 법으로 얻은 광학적 밴드갭 에너지 값은 상온, 150, 300, 450, 600°C인 기판의 온도 별로 2.84, 2.92, 2.98, 3.21, 3.20 eV를 가졌다. 이는 기존에 보고된 IZO의 광학적 밴드-갭 에너지 값과 유사하다 [7].

그림 4(a)는 Tauc plot 법으로 얻은 광학적 밴드갭 에너지 값과 타원분광법(SE)로 측정된 $\cos(\Delta)$ 와 $\tan(\Psi)$ ($\tan(\Psi)$ 는 s/p-편광 반사파의 진폭비, Δ 는 이에 대한 위상차) 값을 이용하여 계산한 광학적 밴드-갭 에너지 값을 비교한 것이다. 두 방법으로 얻은 광학적 밴드-갭은 약 0.4 eV 차이를 보였지만, 온도 증가에 따라 에너지 밴드-갭이 증가하는 유사한 경향을 보였다. 이러한 광학적 에너지 밴드-갭 차이는 SE 측정 결과를 Tauc-lorentz dispersion [6]과 박막과 표면층의 이층으로 모델링하여 외삽시 박막의 비등방성, 기판의 표면 거칠기에 대한 오차가 기여한 것으로 추정된다.

그림 4(b)는 10 mTorr 증착한 InZnO 박막 시료에 대한 파장에 따른 굴절율(n)에 대한 것으로, SE결과를 위의 언급한 방법으로 외삽하여 얻은 것(도형)과 UV-Vis spectrophotometry 측정된 결과에서 박막과 기판에 대한 투과/반사파의 간섭에 의한 투과율의 진동 성분을 변형 포락선법 [9]로 외삽하여 얻은 것(실선)을 비교한 것이다. 고온에서 증착한 시료에 대해서는 두 방법으로 얻은 굴절율(n)은 유사한 값을 보였지만, 600°C 이하의 온도에서 증착한 시료들에 대해서는 두 방법으로 구한 것에 차이가 있었다. InZnO 박막의 굴절율은 ZnO 굴절율 ($n=2.008$ @632.8 nm) 보다 큰 값을 가졌다. 그림 3(b)와 그림 4(b)에서 600°C IZO 시편의 광학적 밴드-갭과 굴절률이 온도 경향에서 벗어나는 것은 시편 내에 있는 In_2O_3 와 ZnO에 의한 것으로 사료됩니다.

그림 5는 산소 분압 10 mTorr에서 기판 온도를 달리하여 성장시킨 IZO 박막에 대한 홀 효과 (Van der Pauw법)측정으로 구한 전기적 비저항, 이동도, 운반자 농도에 대한 것이다. IZO 박막의 비저항은 기판 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였고, 반면에 운반자의 이동도는 개선되었다. 비저항이 기판 온도 증가에 따라 감소하는 경향을 보이는 것은 umklapp 산란을 통해 설명할 수 있다. RF 스퍼터링법 [11]으로 증착한 IZO 박막의 최고 비저항 값과 전

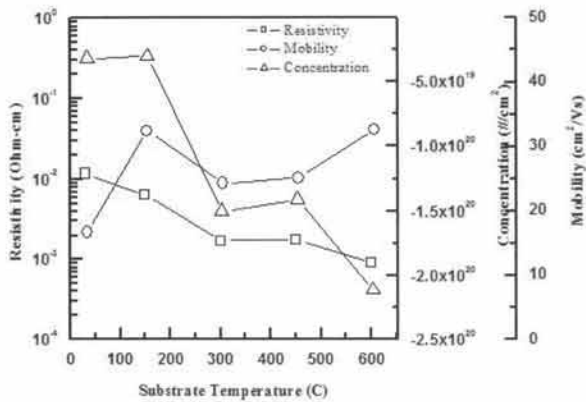


Fig 5. The resistivity, mobility, and concentration of IZO thin films prepared by PLD at O₂ partial pressure of 10 mTorr.

Table 2. Hall measurement results of the indium alloyed ZnO thin films deposited at O₂ partial pressure 10 mTorr.

T _s (°C)	n (#/cm ³)	μ (cm ² /V·s)	ρ (Ω·cm)	R _s (Ω/□)
RT	-3.19E+19	16.7	1.17E-02	221.2
150	-3.02E+19	32.4	6.39E-03	229.9
300	-1.50E+20	24.3	1.72E-03	62.1
450	-1.41E+20	25.1	1.77E-03	37.6
600	-2.11E+20	32.5	9.10E-04	22.1

하 운반자 값이 각각 $5.50 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 과 $60 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 로 보고된 바 있지만, 본 시료의 전기적 특성은 W. T. Oh *et al* [7]에서 보고한 것보다 우수하였다.

기판 온도 300°C에서 PLD법 증착한 시료의 보고된 전자 농도, 이동도와 비저항은 각각 $3 \times 10^{19} \text{ #}/\text{cm}^3$, $7.4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, $2.6 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 이다. 이러한 향상된 전기적 특성은 기 논문보다 높은 에너지 밀도 ($4 \text{ J}/\text{cm}^2$)로 증착함에도 불구하고, 산소 분압을 낮추어 (100 → 10 mTorr) 증착된 입자의 표면 이동도 향상에 의한 결정립 성장으로 해석된다.

그림 6은 100 mTorr에서 상온과 600°C의 기판온도에서 증착한 InZnO 박막에 대한 표면과 단면 SEM 관찰 결과이다. 상온에서 증착한 시료의 결정질의 크기가 600°C에서 증착한 시료들보다 2.5배 큰 값을 가졌고, 반면에 600°C 경우는 상온보다 결정질의 크기가 균일함을 보였다.

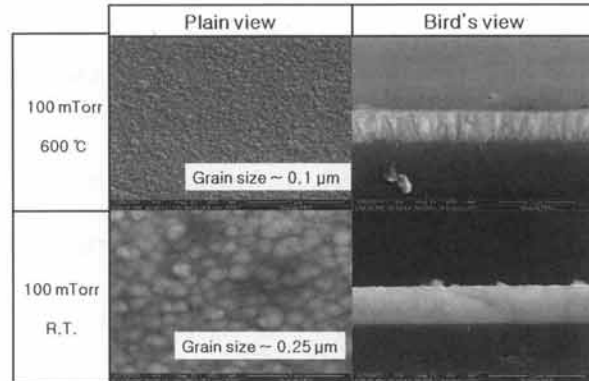


Fig 6. SEM images of IZO thin films deposited by PLD at substrate temperature of room temperature and 600°C.

4. 결론

본 연구에서는 quartz 기판 위에 indium을 함유한 ZnO 투명전극 (IZO)을 PLD 법으로 구현하기 위해 공정변수에 따른 투명 전극의 구조적, 전기적 및 광학적 특성에 대해 조사하였다. 실험의 공정 변수로는 산소에 의한 분압 차와 기판 온도 차를 설정하여 IZO 박막을 성장시켰다. 분석 결과 산소 분압 차는 박막의 물성 변화에는 미치는 영향이 미미한 반면에, 기판 온도에 따라 박막의 물성이 크게 변화함을 확인하였다. 특히 기판온도를 300°C 이상 설정 시 박막의 결정화가 이루어지는 것을 볼 때, 저항 메모리 소자와의 접합 적층 메모리 다이오드 구현을 위해서는 기판 온도를 300°C 이하의 저온에서 증착해야 함을 확인하였다. 이 조건에서 증착한 시료는 투과율이 모두 85% 이상의 값을 가졌고, 기존에 보고된 것보다 향상된 전기전도도, 이동도 및 운반자의 농도 값을 보였다.

감사의 글

이번 논문은 2008년도 울산대 (2008-0482)의 지원을 받아 이루어진 논문입니다.

REFERENCES

[1] B. S. Kang, S. E. Ahn, M. J. Lee, G. Stefanovich,

- K. H. Kim, W. X. Xianyu, C. B. Lee, Y. Park, I. G. Baek, and B. H. Park, *Adv. Mater.*, 20, 3066 (2008).
- [2] Y. Yan, S. J. Pennycook, J. Dai, R. P. H. Chang, A. Wang, and T. J. Marks, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 2585 (1998).
- [3] D. Craciun, G. Socol, N. Stefan, M. Miroiu, and V. Craciun, *Thin Solid Films*, 518, 4564 (2010).
- [4] S. Tanaka, T. Minami, and H. Nanto, *Thin Solid Films*, 135, 183 (1986).
- [5] T. Minami, S. Takata, T. Kakumu, and H. Sonohara, *Thin Solid Films*, 270, 22 (1995).
- [6] J. Price, P. Y. Hung, T. Rhoad, B. Foran, and A. C. Diebold, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 1071 (2004).
- [7] F. K. Shan, G. X. Liu, B. C. Shin, W. J. Lee, and W. T. Oh, *Key Eng. Mater.*, 308, 368 (2008).
- [8] M. J. Lee, Y. Park, D. S. Suh, E. H. Lee, S. Seo, D. C. Kim, R. Jung, B. S. Kang, S. E. Ahn, C. B. Lee, D. H. Seo, Y. K. Cha, L. K. Yoo, J. S. Kim, and B. H. Park, *Adv. Mater.*, 19, 3919 (2007).
- [9] C. H. Peng and S. B. Desu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 929 (1994).
- [10] C. H. Peng, S. B. Desu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 210 (1994).
- [11] E. Fortunato, A. Pimentel, A. Goncalves, A. Marques, and R. Martins, *Thin Solid Films*, 502, 104 (2006).
- [12] A. Wang, J. Dai, J. Cheng, M. P. Chudzik, T. J. Marks, R. P. H. Chang, and C. R. Kannewurf, *Appl. Phys. Lett.*, 73, 327 (1998).