

RF magnetron sputtering을 이용한 ZnO 박막의 F 도핑 효과

구대영^a, 김인호^c, 이인규^a, 이경석, 박종극, 이택성, 백영준^b, 정병기, 김원목
한국항공대학교 재료공학과^a, 한국과학기술연구원 박막재료 연구센터, 미래기술 연구센터^b

Fluorine doping effect of ZnO film by RF magnetron sputtering

Dae-Young Ku^a, In-Ho Kim^c, In-Kyu Lee^a, Kyeong-Seok Lee, Jong-Keuk Park, Taek-Sung Lee,
Young-Jun Baik^b, Byung-Ki Cheong, and Won-Mok Kim

^aDept. of Materials Engineering, Hankuk Aviation University, 200-1,

Hwajeon-dong, Deokyang-gu, Gyeonggi-do 412-791, Korea

Thin Film Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, 39-1,

Hawolgok-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

^bFuture Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology

Abstract

RF magnetron sputtering을 이용하여 증착한 투명전도성 ZnO 박막의 F 도핑량에 따른 전기, 구조, 광학적 특성에 대해 고찰하였다. 순수 ZnO와 ZnO : ZnF₂(1.3 wt%) 그리고 ZnO : ZnF₂(10 wt%) 3개의 타겟들을 2개씩 조합 각각의 rf 파워를 조절하여 co-sputtering 방법으로 ZnF₂ wt%를 변화시켜 박막내의 F 도핑량을 조절하였다. 증착된 박막들은 열처리에 따른 물성 변화를 분석하기 위해 5×10^{-7} torr 이하의 진공 분위기에서 300 °C에서 2 시간 동안 열처리하였다. XRD 분석 결과 제작된 모든 ZnO 박막은 (002) 우선 방위 특성을 보였고 F 도핑량 증가에 따라 (101), (110), (100) 방향의 약한 피크들이 나타났으며, 이러한 구조적 특성 변화는 이동도의 변화와 밀접한 관계가 있는 것으로 나타났다. Auger로 박막 내의 F 량을 분석한 결과 최대 5.9 at%의 F이 포함되어 있었으며, 열처리 후 캐리어 농도와 이동도는 증가하였고 최고 37 cm²/Vs의 이동도를 나타내었으며, 모든 박막들은 가시광 영역에서 81 % 이상의 투과도를 가졌다.

Key Words : RF magnetron sputtering, Fluorine, doping, ZnO

^cE-mail : inhok@kist.re.kr

1. 서론

ZnO는 투명전도성 산화물로서 In₂O₃, SnO₂등의 재료보다 낮은 가격, 낮은 독성과 수소 플라즈마에서의 안정성 등의 장점을 가지고 있으며 현재 주로 이용되고 있는 투명전도성 산화물인 ITO(Indium Tin Oxide)를 대체 할 수 있는 가장 유력한 후보 재료로 각광을 받고 있다.[1] Un-doped ZnO의 경우 침입형 Zn⁺² 이온과 산소 공공에 의해 캐리어가 생성되어 전도성을 가지게 되나 낮은 캐리어 농도에 따른 높은 비저항과 대기 중에 장시간 노출되었을 경우 쉽게 열화 되고 화학적으로 불안정한 문제점을 가지고 있어 불순물을 도핑하여 이러한 문제점을 해결하기 위한 연구가 활발히 진행되어 왔다.

도펀트로는 주로 Al⁺³, Ga⁺³, In⁺³ 등의 금속 즉 양이온 도펀트들에 대한 연구가 주류를 이루어 왔고, F 또는 Cl 등의 음이온 도펀트들에 관한 연구는 극히 제한된 연구만이 보고되고 있다.[1-3] ZnO에 F을 도핑한 연구는 주로 CVD 방법이나 sol gel, spray pyrolysis 방법을 이용하였고 물리 기상 증착 방법(Physical Vapor Deposition)으로 증착 한 예는 Minami가 Vacuum arc plasma evaporation 방법으로 증착 한 연구를 제외하고 거의 보고된 바가 없다.[3-7] 투명전도성 산화물에 불순물을 도핑 할 때 금속 도펀트들에 비해 F 도핑시 캐리어 농도의 증가에 따른 이동도의 저하가 작다고 보고 되고 있다. Gordon은 APCVD를 이용하여 ZnO에 F을 도

평하였으며, 금속 도펀트들은 격자 내 정규 Zn 위치에 치환되어 전도대의 금속 즉 Zn 오비탈을 교란시켜 이동도를 감소시키는 반면 F의 경우 가전자대의 산소 오비탈을 치환하기 때문에 전도대의 금속 오비탈에 영향을 주지 않아 상대적으로 이동도의 감소를 줄일 수 있다고 한다.[3] 또한 De Waal은 spray pyrolysis를 이용하여 SnO₂에 Sb와 F를 도핑하였으며, 격자 내에서의 전자 파동의 진행은 양이온 즉 정규 Sn⁺⁴ 위치에 집중되는데 Sb⁺⁵의 경우 Sn⁺⁴ 위치에 치환되어 전자 파동의 진행을 교란시키는 반면 F⁻¹은 O⁻² 위치에 치환되어 상대적으로 이를 줄이게 되며 산란 인자로 작용하는 산소공공 위치에 F 자리하여 산란되는 정도를 감소시킨다고 추정하였다.[4] 한편 shanthi도 spray pyrolysis를 이용하여 SnO₂에 Sb와 F를 도핑하였으나 앞의 고찰과는 다른 주장을 한다. 일반적으로 투명전도성 산화물에서의 이동도는 10²⁰cm⁻³ 이하의 경우 결정립계 산란(grain boundary scattering)에 의해 그 이상일 경우는 이온 불순물 산란(ionized impurity scatter -ing)에 의해 결정이 되지만 ZnO는 10²⁰cm⁻³ 이상의 경우에도 결정립계 산란에 의해 이동도가 결정이 된다는 것이 일반적인 견해이다. 이에 따라 shanthi는 F 도핑시 결정립계의 에너지 장벽을 감소시키는 효과에 의해 결정립계 산란 효과가 줄어 이동도의 증가를 가져온다고 보고하였다.[5] 앞서 언급한 것처럼 투명전도성 산화물의 F 도핑효과에 대한 연구는 주로 CVD 방법을 이용하였으며 F이 이동도의 향상에 기여한다고 한다. 이에 따라 본 연구에서는 PVD 방법인 RF magnetron sputtering을 이용하여 ZnO에 F의 도핑량을 변화시켜 박막을 증착하여 그에 따른 효과와 전기적, 구조적, 광학적 특성에 대해 조사하였다.

2. 실험

본 실험에서는 2인치 크기의 순수 ZnO, ZnO : ZnF₂(1.3 wt%) 그리고 ZnO : ZnF₂(10 wt%) 3개의 타겟들이 장착된 RF magnetron sputtering 장치를 이용하여 박막들을 증착하였다. 기술의 편의상 각각의 타겟들은 차례대로 ZO, LFZO, HFZO라고 표기하였다. F의 도핑량을 변화시키기 위해 ZO + LFZO와 LFZO + HFZO의 두 가지 조합에서 각각의 타겟들의 rf 파워를 조절 co-sputtering하여 ZnF₂ wt%를 변화시켰다. 타겟들의 파워별 증착률

을 측정하여 타겟의 ZnF₂이 박막내로 모두 증착된다고 가정할 때 이에 대한 wt% 계산한 결과를 표 1에 나타내었다. 모든 박막들은 파워를 제외하고 동일한 조건에서 증착하였다. 기본적으로 진공 챔버는 터보 펌프(Turbo molecular pump)를 이용하여 5 × 10⁻⁷ torr 이하로 유지 되며, 지속적인 고진공 유지를 위하여 Load-lock 챔버를 이용하여 기판을 장입 하였다. 초기 기판의 온도는 상온으로 유지하였으며 플라즈마 활성화 가스는 미세 유량 자동 조절 밸브(Mass Flow Controller)를 통해 20 sccm의 순수한 아르곤 가스를 주입하여 1 mtorr의 일정한 공정 압력에서 증착하였다. 기판과 타겟 사이의 거리는 5 cm로 고정하였고, 균일한 특성을 갖는 박막의 증착을 위해 기판을 11 rpm의 속도로 회전시켰으며 기판은 코닝 글래스(eagle 2000)를 사용하였다. 모든 박막의 두께는 a-step을 이용하여 증착률을 측정하여 200 nm로 고정하였고, 증착된 박막은 열처리에 따른 물성 변화를 분석하기 위해 5 × 10⁻⁷ torr 이하의 진공 분위기로 300 °C에서 2 시간 동안 열처리하였다.

표 1. 사용 타겟과 각각의 파워에 따른 박막의 예상 ZnF₂ wt%

ZO	LFZO	HFZO	ZnF ₂ wt%
50 W	0	0	0 wt%
50 W	50 W	0	0.7 wt%
0	50 W	0	1.3 wt%
0	50 W	20 W	2.7 wt%
0	50 W	50 W	4.1 wt%
0	0	50 W	10 wt%

제작된 박막들의 전기적 특성 분석은 6,000 G의 자기장을 인가된 Hall 측정 장비를 이용하여 Van der Pauw 방법으로 전기 전도도를 측정하여 캐리어 농도, 이동도와 비저항을 측정하였다. 구조적 특성 분석을 위해 XRD 장비를 이용 전압 40 kV, 전류 100 mA를 인가하여 1.54 Å 파장의 Cu-Kα 엑스선을 박막에 주사하여 20 ~ 80도 범위에서 회절 패턴을 측정하였고 SEM 분석을 통해 표면 미세 구조를 관찰하였다. 박막내의 F at%는 Auger 분석법을 이용하여 측정하였다. 광학적 특성은 250 ~ 1100 nm 파장 범위에서 UV-VIS 분광기를 이용하

여 투과도와 반사도를 측정 박막의 흡수 계수를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전기적 특성

그림 1은 ZnF_2 wt% 변화에 따른 상온에서 증착한 박막의 열처리 전, 후의 (a) carrier concentration, mobility와 (b) resistivity의 변화를 나타내었다. 열처리 전 캐리어 농도는 ZnF_2 함량이 1.3 wt% 일 때까지 증가하다가 그 이상이 되면 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 박막 내에 존재하는 F의 결합상태의 변화에 기인하는 결과로 보인다. 즉, 박막에 함유되는 F중, 일정량의 F은 ZnO의 산소를 치환, 캐리어를 생성하여 그 농도의 증가에 기여하나 F 함량이 더 증가하게 되면 격자 내에 침입하는 양도 증가하게 되어 자유전자를 포획하는 원인이 되거나 ZnF_2 과 같은 제 2상이 형성되어 캐리어 농도에 기여하는 F 함량이 감소해 캐리어 농도를 감소시킨다고 예상이 된다.

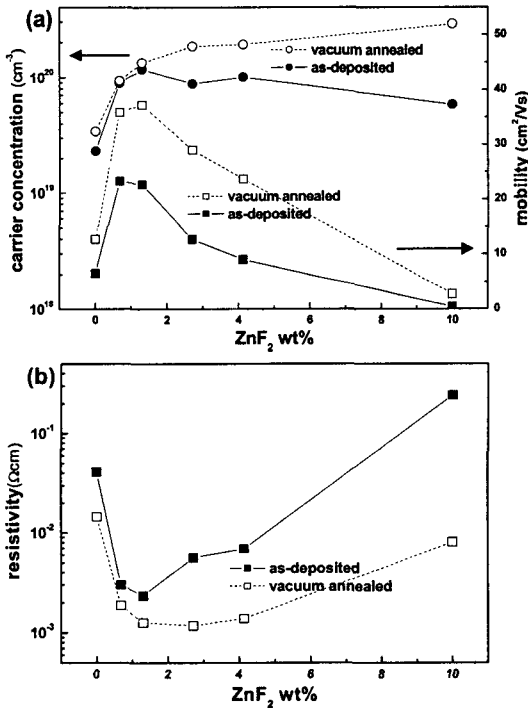


그림 1. ZnF_2 wt%의 변화에 따른 열처리 전, 후의 (a) 캐리어 농도와 이동도, (b)비저항의 변화.

순수 ZnO 박막의 경우 보인 캐리어 농도의 소폭 증가는 진공이나 수소 환원 분위기에서 열처리하게 되면 산소가 확산되어 나가 산소 공공의 수를 증가 시키는데 기인하는 것이다.[1] ZnF_2 이 포함된 박막들의 경우는 전반적으로 순수 ZnO보다 증가폭이 큰 것을 볼 수 있다. 이는 산소 공공의 증가에 의한 캐리어 농도의 증가보다는 주로 격자 내에 침입된 F이 ZnO의 산소 정규 위치에 치환되어 그 수를 증가 시킬 것이라 예상된다. ZnF_2 상의 해리에 인한 F의 산소 정규 위치로의 치환도 생각할 수 있으나 이는 O-Zn (67.9 kcal/mol)에 비해 높은 결합에너지를 갖는 F-Zn(88 kcal/mol)의 해리는 어려워 해리에 의해 생성된 F에 의한 캐리어 농도의 증가는 어려울 것이다.[8] 이동도 변화의 경우도 위와 같이 박막내의 F의 결합 상태에 밀접한 관계가 있다. F 함량에 따른 0 ~ 4.1 wt% 범위에서의 이동도의 증가는 다음과 같이 생각할 수 있다. 일반적으로 $10^{20} cm^{-3}$ 이하의 캐리어 농도를 갖는 투명전도성 산화물에서 주로 결정립계 산란이 이동도에 영향을 미치는데 축퇴 반도체 재료인 투명전도성 산화물은 캐리어 농도의 증가에 따라 페르미 준위가 에너지 장벽 이상으로 높아지거나 에너지 장벽의 폭이 상대적으로 작아져 전자 이동도의 향상을 가져오게 된다.[9] 그러나 일정 이상의 F량은 이동도의 감소를 야기 시키는데 이는 캐리어의 경우처럼 ZnO 격자내의 자유전자 포획 위치로 작용하는 침입 형태의 F과 박막내의 제 2상 ZnF_2 의 양의 증가에 따른 전자 산란 효과의 증가에 기인한 것이라 생각이 된다. 또한 다음절에서 언급할 XRD 회절패턴에 따르면 ZnF_2 가 4.1, 10 wt% 일 때 우선 방위 성장이 저하되며 (00.2) 이외의 결정 방향을 갖는 피크들이 나타나는데 이러한 구조적인 변화도 이동도에 영향을 미칠 것이라 생각된다. 열처리 후 ZnF_2 1.3 wt% 일 때 최고 $37.2 cm^2/Vs$ 의 이동도와 $1.33 \times 10^{20} cm^{-3}$ 의 캐리어 농도, $1.26 \times 10^{-3} \Omega cm$ 의 비저항을 나타내었다. 조사한 문헌상에서 F을 도핑한 ZnO의 전기적 특성이 가장 우수한 박막인 APCVD로 증착한 Gordon의 경우 최고 $40 cm^2/Vs$ 의 이동도와 $5 \times 10^{20} cm^{-3}$ 의 캐리어 농도, $4 \times 10^{-4} \Omega cm$ 의 비저항을 보고하였다. Gordon의 결과에 비해 본 연구에서의 높은 비저항은 낮은 캐리어 농도에 기인한 것이다. Gordon의 경우 350 ~ 470 °C 범위의 온도에서 박막을 증착하여 90 % 이상의 도핑효율

을 보였으나 본 연구에서는 상온에서의 증착에 따른 낮은 활성화 에너지에 의해 F의 도핑효율이 낮아 다소 낮은 캐리어 농도를 가지는 것 같다. Auger 분석 결과 F의 검출 한계 및 정량 분석의 어려움에 의해 정확한 측정이 힘들었다. 박막의 조성이 타겟의 조성으로 동일하다고 가정하고 Zn, O, F의 원자량을 이용하여 at% 계산한 결과 LFZO는 2.05 at%, HFZO는 15.78 at%에 비해 증착한 박막의 Auger 측정 결과는 다소 낮은 0.87 at%와 5.9 at%로 측정이 되었고 열처리 후에도 분석의 오차 범위 정도의 변화밖에 없었다.

3.2 구조적 특성

그림 2는 ZnF_2 의 wt% 변화에 따른 박막들의 (a) 열처리 전, (b) 열처리 후의 20 ~ 80 ° 범위에서 XRD 회절 패턴을 나타내었다.

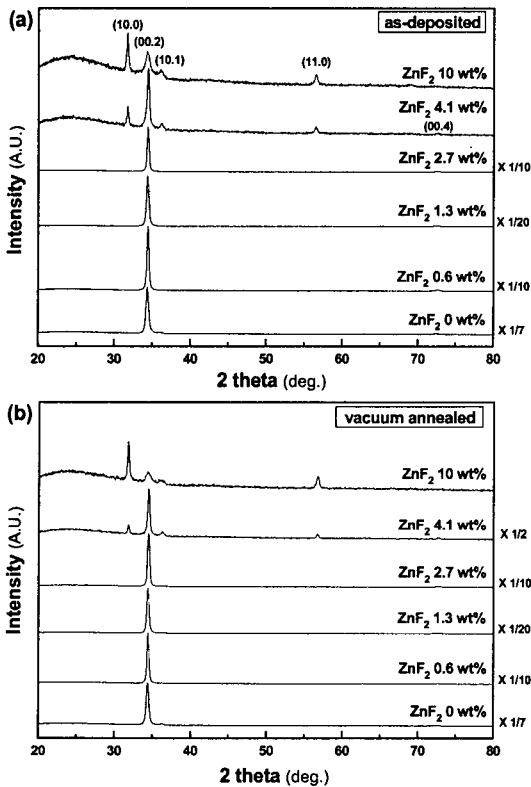


그림 2. ZnF_2 wt% 변화에 따른 (a) 열처리 전, (b) 열처리 후의 XRD 회절 패턴.

제작한 박막들은 열처리 전, 후의 회절 패턴상의

큰 변화는 없었으며 ZnO 의 (00.2) 우선 방위 특성을 보였고 ZnF_2 함량이 4.1 wt% 이상인 박막의 경우 (10.0), (10.1), (11.0)의 약한 피크들이 나타났다. ZnO 의 경우 열역학적 평형상태에서 증착할 때 즉 낮은 증착률과 높은 기판 온도에서 성장할 경우 표면 에너지가 낮은 (00.2) 방향으로 우선 성장하게 되나, 열역학적으로 불안정한 상태에서 증착할 경우 (10.0), (10.1) 등의 방향들이 성장하게 된다고 알려져 있다.[10] 본 연구에서도 박막내의 F 함량이 증가할수록 Zn : O의 화학 양론비가 어긋나게 되거나 제 2 상인 ZnF_2 의 형성에 의해 여러 방향의 결정 방위로 성장하는 것 같다. 제작된 모든 박막의 XRD 회절 패턴 상에서 ZnF_2 피크가 발견 되지 않았고 TEM을 이용한 링회절 패턴 상에서도 역시 ZnF_2 상이 발견되지 않았다. 순수 ZnO 에 비해 ZnF_2 함량이 2.7 wt%까지 증가한 박막의 경우 (00.2) 방향의 회절 강도가 증가함에 따라 결정성이 향상됨을 보였는데, 이는 ZnO 에 적당한량의 불순물이 도핑되면 결정핵이나 표면 활성제 역할을 하여 결정성을 향상시킨다는 보고와 일치하는 경향이다.[11] 이런 구조적인 특성 변화에 의해 앞서 언급한 이동도의 증가에 영향을 주는 것이라 생각된다.

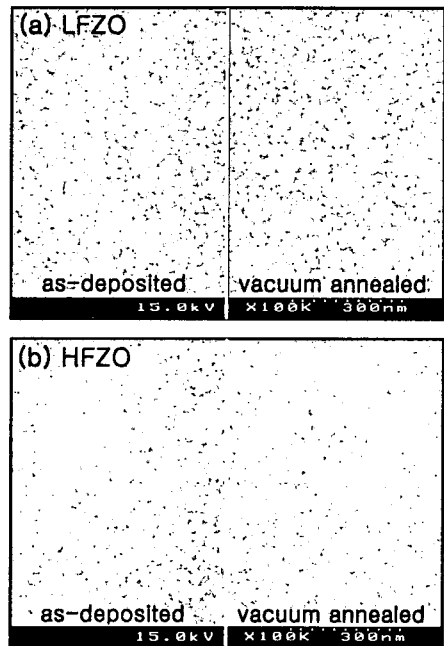


그림 3. (a) LFZO와 (b) HFZO의 열처리 전, 후의 SEM 표면 형상.

그림 3은 LFZO와 HFZO의 열처리 전후의 SEM의 표면 형상을 나타내었다. HFZO의 결정립 크기가 LFZO에 비해 크게 감소했음을 알 수 있으며 LFZO의 경우 열처리후의 결정립 크기의 증가를 확인할 수 있었다. 결정립 크기의 증가는 결정립계의 에너지 장벽을 낮추게 되며 이에 따라 HFZO에 비해 상대적으로 큰 LFZO의 이동도를 설명할 수 있다.

3.3 광학적특성

그림 4는 ZnF₂의 wt% 변화에 따른 400 ~ 800 nm 범위의 박막들의 평균 (a) 투과도와 (b) 흡수계수의 변화를 나타내었다.

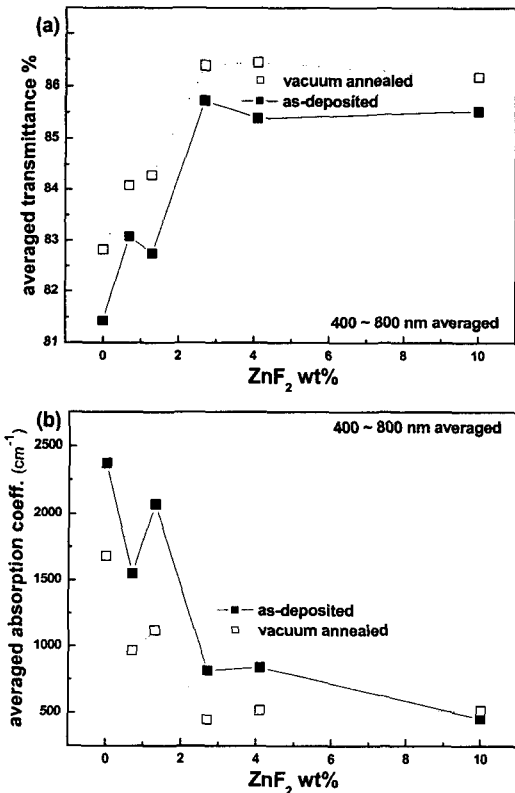


그림 3. ZnF₂ wt%에 따른 열처리 전, 후의 400 ~ 800 nm 영역에서의 (a) 평균 투과도와 (b) 평균 흡수 계수.

모든 박막들은 평균 81 % 이상의 투과도를 나타내었으며 2.7 wt% 이상일 경우 흡수 계수의 감소에 의해 85 % 이상의 높은 투과도를 나타내었다.

ZnF₂ 함량의 증가와 열처리에 따른 평균 흡수 계수의 감소는 광학 밴드갭 에너지의 증가에 따른 흡수단이 단파장 영역으로 이동함에 기인한다. 이는 금속 도펀트들을 도핑하여 캐리어 농도의 변화에 의한 밴드갭 에너지 변화와 광학적 특성의 관계를 보인 문헌들과 다른 결과이다. RF magnetron sputtering으로 ZnO에 Al을 도핑한 Minami의 경우 캐리어 농도의 증가에 따라 밴드갭이 증가하며 흡수단이 단파장 영역으로 이동 하였으나 가시광 영역의 평균 투과도는 이에 영향 없이 거의 비슷하였다.[12] 또한 spray pyrolysis 방법으로 ZnO에 In, Al, Ga 등을 도핑하여 그 농도에 따른 흡수 계수의 변화를 연구한 Nunes는 캐리어 농도의 증가에 따른 이온 불순물 산란의 증가로 인해 이동도가 감소하며 흡수 계수는 증가한다고 보고하였다.[13] 그러나 전도대의 섭동을 야기 시키는 금속 이온 도펀트들과는 달리, F는 가전자대에 섭동이 국한됨으로써 이동도를 증가시킬 뿐 아니라 흡수 계수를 감소시키는 효과를 나타낼 수 있어 금속 도펀트들에 비해 광학적 특성을 향상시킬 수 있다고 생각된다. 박막들의 광학 밴드갭 에너지는 Tauc plot 방법을 이용하여 구하였다.[14] 이 방법은 직접 천이에 대한 흡수 계수 α 와 입사광의 에너지 $h\nu$ 사이의 관계식 $\alpha h\nu = A(h\nu - E_{og})^{1/2}$ 을 이용하여 광학 밴드갭 에너지 E_{og} 를 구할 수 있다. 이 수식에서 A는 상수이며 $(\alpha h\nu)^2$ 대 $h\nu$ 의 그래프에서 직선 구간을 외삽하여 x축과의 교점으로부터 밴드갭 에너지를 구할 수 있다. 구해진 값들은 Burstein-Moss 이동에 의해 캐리어 농도의 증가에 비례하여 증가하며 열처리 전의 경우 3.27 ~ 3.49 eV 범위에서 열처리 후 3.31 ~ 3.61 eV 범위로 증가하였다.

4. 결론

RF magnetron sputtering을 이용하여 ZnO 박막에 F의 도핑량 변화에 따른 효과와 전기적, 구조적, 광학적 특성에 대하여 고찰하였다. 열처리 후 ZnF₂의 양이 1.3 wt%일 때 37.2 cm²/Vs의 이동도, 1.33 × 10²⁰ cm⁻³의 캐리어 농도와 1.26 × 10⁻³ Ωcm의 비저항을 나타내었다. ZnO 박막에 적정량의 F를 도핑하면 이에 따른 결정성의 향상이 이동도를 증가시키는 결과를 보였으며, 또한 ZnF₂량의 증가에 따른 흡수 계수의 감소로 인한 광학적 특성의 향상

을 볼 수 있었다. 비록 PVD 방식에 의한 박막내의 F 도핑량이 제한되어 화학적 방법으로 제작된 박막에 비하여 캐리어 농도가 낮은 단점이 보이기는 하였으나, 향후 공정 파라미터에 따른 도핑 효과의 추가 분석 연구를 통하여 우수한 전기적 광학적 특성을 가지는 투명전도성 산화물 재료를 합성하는 것이 가능하리라고 생각된다.

참고문헌

- [1] K. Ellmer, Journal of physics D : Applied physics, Vol. 34, p. 3097-3108, 2001
- [2] Minami, MRS Bulletin, August, p. 38-44, 2000
- [3] Jianhua Hu, and Roy G. Gordon, Solar Cells, Vol. 30, p. 437-450, 1991
- [4] H. De Waal, and F. Simonis, Thin Solid Films, Vol. 77, p. 253-258, 1981
- [5] E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta, and K. L. Chopra, J. Appl. Phys. Vol. 53(3) p. 1615-1621, 1982
- [6] A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver, A. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 52, p. 301-311, 1998
- [7] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, and Y. Minamino, Thin Solid Films, Vol. 445, p. 268-273, 2003
- [8] Handbook of Chemistry and Physics, 67th Ed., CNRS, Paris, P. 171, 1986-1987
- [9] D. H. Zhang, and H. L. Ma, Applied Physics A, Vol. 62, p. 487-492, 1996
- [10] M. K. Puchert, P. Y. Timbrell, and R. N. Lamb, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 14(4), p. 2220-2230, Jul./Aug., 1996
- [11] R. Cebulla, R. Wendt, and K. Ellmer, J. Appl. Phys., Vol. 83 (2), p. 1087-1095, 15 Jan., 1998
- [12] T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 24, No. 8, p. L605-L607, Aug., 1985
- [13] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. B. Fernandes, P. Vilarinho, and R. Martins, Vacuum, Vol. 64, p. 281-285, 2002
- [14] J. Tauc, and A. Mentsh, Journal of Non-crystalline Solids, Vol. 8-10, p. 569-585, 1972