

투명 전도성 산화물 전극으로의 응용을 위한 산화아연(ZnO) 코팅막의 습식 식각 특성연구

유동근·김명화·정성훈·부진효*

성균관대학교 화학과, 수원 440-746

(2007년 12월 5일 받음)

투명 전도성 산화물 전극(transparent conductive oxide electrodes)에 적용하기 위하여 RF 마그네트론 스퍼터링 방법에 의해 유리 기판 위에 산화아연 박막을 증착하였다. 투명 전극으로써 응용되기 위한 최적의 조건으로 기판온도를 상온으로 유지하고 RF power 200 W, 타겟과 기판사이의 거리(Dts)가 30 mm일 때 증착된 산화아연 박막으로부터 가장 낮은 비 저항값 ($7.4 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$)을 얻어 낼 수 있었으며, 85% 이상의 높은 투과율을 만족하는 박막을 얻을 수 있었다. 실질적인 소자로써의 응용을 위해 photo lithography를 통한 pattern을 형성, 습식 식각을 통하여 그 특성을 알아보고자 하였다. 습식 식각에서 사용된 식각용액(etchant)으로는 다양한 산 용액(황산, 옥살산, 인산)을 사용하였으며, 산의 농도 변화에 따른 식각특성과 식각 시간 및 식각 이미지(표면형상)의 변화를 알아보았다. 결과적으로 산화아연의 습식식각은 산의 종류와 무관하게 산 용액의 농도(즉, pH)에 크게 의존하며, pH가 증가함에 따라 식각율이 지수함수적으로 감소하고 아울러 다양한 식각 이미지가 나타남을 최초로 고찰할 수 있었다.

중심어 : 산화아연(ZnO) 코팅막, RF magnetron sputtering, 습식 식각, 투명 전도성 산화물 전극

I. 서 론

투명 전도성 산화물(TCO)은 넓은 밴드갭, 낮은 저항값, 가시영역에서의 높은 투과율로 인해 solar cell, touch panels, heat mirrors, OLED(organic electroluminescence devices), LCD(liquid crystal displays)에 이용되고 있다[1-4]. 투명 전도성 산화물은 디스플레이 혹은 광전자 소자에서 투명 전극으로 중요한 위치를 차지하고 있다. 상업적인 디스플레이에서 투명 전극으로 ITO(indium tin oxide)가 사용되어지고 있지만 인듐에 대한 자원의 부족과 그에 따른 비용 상승으로 인하여 ITO을 대신할 새로운 물질을 찾고 그에 대한 연구가 한창 진행 중이다. 그중에서도 산화아연(ZnO)은 비독성, 화학적 안정성, 풍부한 자원, 저렴한 가격으로 인하여 ITO를 대체할 수 있는 물질로 각광받고 있다[4]. 뿐만 아니라 산화아연 반도체는 상온에서 에너지 띠 간격이 3.37 eV인 직접 천이형 반도체로, 엑시톤 결합에너지가 60 meV로 고효율의 광이득 현상으로 자외선 영역에서의 LED(light emitting diode)와 LD(laser diodes)와 같은 엑시톤을 기저로한 광소자로써 활용이 기대되고 있다[5-7]. 산화아연 박막은 화학 기상 증착(chemical vapor deposition,

CVD), 전자빔 증착(electron-beam evaporation), pulsed laser deposition, 스퍼터링(sputtering) 등에 의해 형성할 수 있다[2,3,7]. 이러한 기술들 중에서 스퍼터링 방법은 상온에서 높은 증착율과 비독성 가스의 방출, 작업하기 용이하며 안전하다는 장점 및 대면적의 기판에 증착이 가능하다는 특징이 있다[3,8].

다양한 소자 응용에 있어서 마이크로 및 그 이하 단위에 대한 식각 공정 기술의 중요성이 점차 커져가고 있으며 그에 대한 기술로 습식/건식 식각이 있다. 그 중 습식 식각은 하나 혹은 그 이상의 화학적 반응으로 인해 새로운 반응종을 형성하는 과정으로 저렴한 비용에서 비등방성/등방성(anisotropic/isotropic)의 형성이 가능하며 대량생산을 할 수 있는 장점이 있다. 반면, 건식 식각은 습식 식각에 비해 비교적 깨끗한 환경에서의 작업, 비등방성의 식각을 이룰 수 있다는 장점을 들 수 있다. 하지만 산화아연의 경우 메탄(CH₄) 가스를 이용한 건식 식각에 대한 보고가 이루어지고 있으나 과도한 메탄의 사용은 산화아연 표면 및 PR(photo resist) 위에 폴리머를 형성하여 식각율을 저하시키는 단점을 가진다[9]. 습식 식각을 이용한 산화아연의 경우 산화물 특유의 특성으로 인하여 산성 용액과 반응성

* [전자우편] jhboo@skku.edu

이 매우 크기 때문에 염산 혹은 질산과 같은 산성용액을 사용하여 식각율은 매우 커지게 되며 조절이 힘들다는 단점을 가진다[10]. 그러므로 이러한 단점을 극복하기 위해서는 새로운 습식 식각의 방법이 개발되어야 한다.

따라서 본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 실내온도에서 투명전극으로 응용하기 위한 최적화된 조건하에서의 산화아연 박막을 형성하고, 이를 이용하여 다양한 산 용액(황산, 옥살산, 인산)을 이용한 습식 식각의 특성을 비교 분석하였다.

II. 실험방법

본 연구에서는 진공을 베이스로 한 물리적 기상 증착 방법(physical vapor deposition) 중 RF 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 상온에서 산화아연 박막을 glass위에 증착하였다. 스퍼터링의 시스템은 터보 분자 펌프를 이용하여 기본 진공도를 10^{-7} Torr로 유지하였으며, 2인치의 산화아연 타겟을 사용하였다. 플라즈마 소스로는 Ar(99.99%)을 사용하였으며, 기관으로 사용된 glass는 묽은 염산과 증류수 그리고 에탄올을 이용하여 각각 10분씩 초음파 세척을 실시하였다. 이후에 모든 기관은 질소(N₂) 가스를 이용하여 깨끗한 표면을 가지도록 하였다. 투명 전극으로써 이용 가능한 최적 조건으로는 기관온도를 상온으로 유지하고 RF power 200 W, 타겟과 기관과의 거리를 30 mm으로 고정하였으며, 이때의 working pressure는 5 mTorr로 측정되었다. 형성된 산화아연의 박막은 구조적, 전기적 특성을 알아보기 위해 XRD, 4-point probe, AFM 장치를 통하여 분석하였다 [11].

패턴의 형성 과정으로 양 감광제 PR(photo resist)을 사용하여 스핀 코팅한 후 노광 공정을 통하여 패턴을 형성, 식각 마스크로 사용하였다. 포토리소그래픽 시스템의 한계로 인해 형성된 감광제의 패턴은 약 50°의 각을 이루어 산화아연 표면을 이루었으며, 이때의 두께는 약 1.5 μm를 형성하였다. 습식 식각은 다양한 산성 용액에서 항온조를 사용하여 일정한 온도(25°C)를 유지하였으며 교반없이 시간과 농도에 따른 식각 특성을 관찰하였다. 식각율은 일정 시간동안 시편을 식각한 후 감광제의 제거 전, 후에 시편의 두께를 SEM을 이용하여 측정하였다

III. 실험결과 및 고찰

3.1 산화아연 박막의 합성

투명 전도성 전극으로 사용되기 위해서는 높은 투과율과 낮은 저항이 요구되어진다. 산화아연은 타겟과 기관과의 거리, 기관의 온도, RF power, 증착 온도 등의 스퍼터링 증착 조건에 따라 그 특성의 변화가 이루어진다. 본 연구에서는 최적화된 조건(타겟과 기관과의 거리 30 mm, RF power 200 W, 상온에서 증착)에서의 산화아연 박막의 구조적 특성을 알아보기 위해 그림 1과 같이 wide scan XRD를 관찰하였다. 산화아연은 기관의 표면으로부터 C축으로 평행하게 성장하는 것으로 잘 알려져 있다. 그림 1은 (002) 면으로 성장된 산화아연으로 34° 부근에서 높은 C축으로 성장된 그래프를 보여주고 있다. 또한 그림 1에 삽입된 그림은 33~36°사이의 high resolution XRD 패턴을 나타낸다. 이를 통해 산화아연 박막의 grain size가 30 nm임을 Debye Scherrer relation (식 1)에 의해 알 수 있었다. 반치폭값(FWHM, full width at half maximum)의 정의는 다음과 같이 정의 할 수 있다.

$$B = \frac{0.9\lambda}{t \cos\theta} \quad (\text{식 1})$$

여기서 t는 grain size, λ는 X-ray 복사선의 파장, θ는 Bragg angle이다.

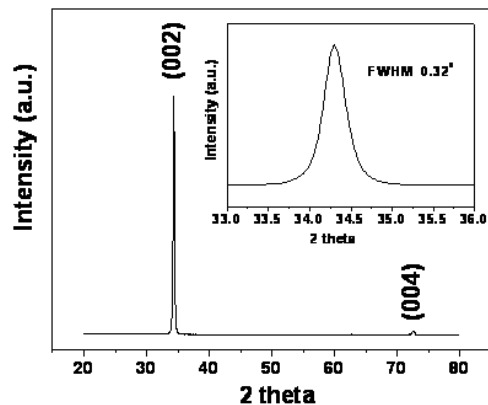


Fig. 1. XRD pattern of a typical ZnO thin film. The insert shows high-resolution diffraction image.

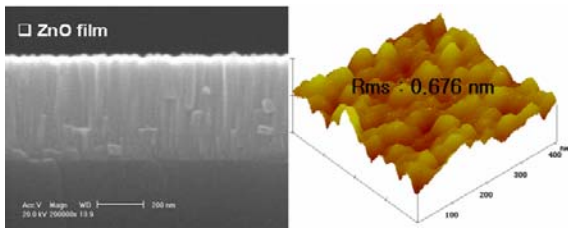


Fig. 2. Cross-sectional SEM (left) and AFM (right) images of typical ZnO thin film with rms value.

그림 2는 AFM 이미지와 산화아연 박막의 단면을 나타내고 있는 SEM 이미지이다. SEM 이미지를 통하여 columnar 구조를 형성한 산화아연 박막을 눈으로 확인할 수 있었으며, AFM을 통하여 0.676 nm의 표면 거칠기를 확인할 수 있었다.

그림 3과 4는 증착 시, 타겟과 기판과의 거리, RF power에 따른 산화아연 박막의 비저항값을 나타낸 그래프이다. 기판과 타겟의 거리가 가까울수록 혹은 RF power가 증가할수록 비저항값이 감소하는 경향을 알 수 있으며,

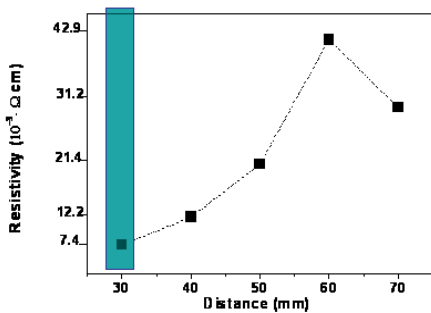


Fig. 3. Variation of electrical resistivity of ZnO thin films with target to target distance.

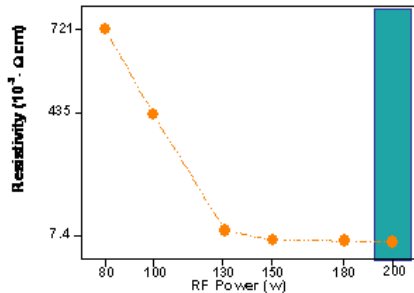


Fig. 4. Changes of electrical resistivity of ZnO thin films with RF power.

이는 박막에 대한 비화학양론적 구성과 구조적 defect의 증가로 사료된다. 본 연구에서 기판과 타겟의 거리 30 mm, RF power가 200 W일 때 가장 낮은 저항값 (7.4×10⁻³ Ωcm)을 얻을 수 있었다 [11].

그림 5는 최적화 된 조건에서 증착한 산화아연 박막을 자외선 분광기를 이용하여 투과율을 나타낸 그래프이다. 그림과 같이 85%이상의 높은 투과율을 가지고 광학적 에너지 밴드갭이 3.35 eV임을 확인할 수 있었으며, 이로 얻어진 산화아연 박막이 투명전극으로써 충분히 이용 가능함을 암시하고 있다.

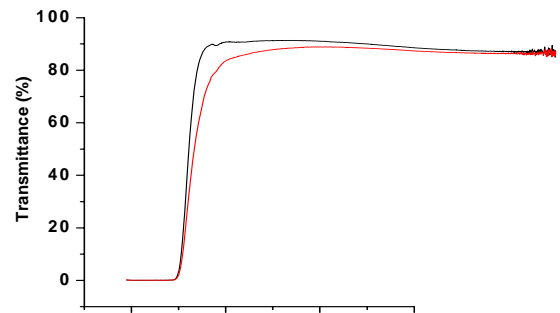


Fig. 5. Optical transmittance of a ZnO film.

3.2 습식 식각

일반적으로, 산성 용액으로부터 수성의(aqueous) proton 이온이 산화아연의 산소와 결합함으로써 물과 염을 생산하며 해리되는 것으로 잘 알려져 있다[12].

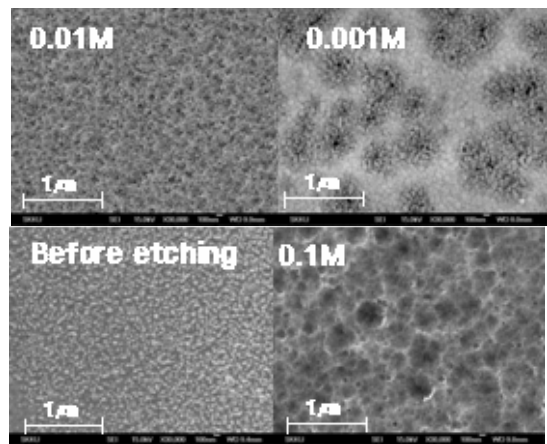
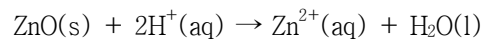


Fig. 6. Surface images of ZnO film etched with sulfuric acid under various concentrations.

그림 6은 황산 용액으로부터 식각된 산화아연 박막을 SEM을 통해 관찰하였다. 황산 용액하에 식각된 산화아연 박막의 표면은 분화구 형태의 표면을 만들어 냈으며, 그 농도가 증가함에 따라 분화구의 크기가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

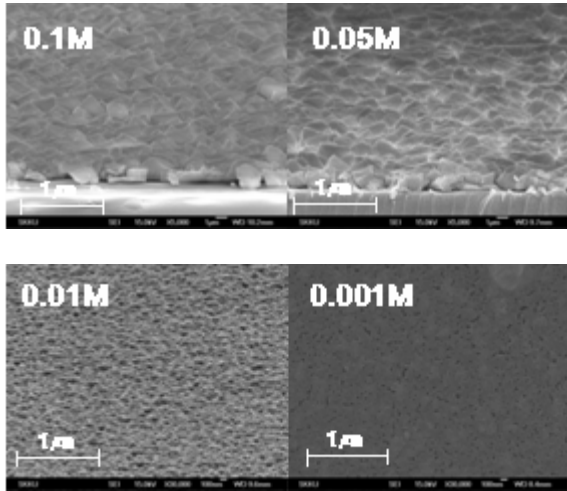


Fig. 7. Surface images of ZnO film etched with oxalic acid under various concentrations.

그림 7은 서로 다른 농도의 옥살산을 이용 식각한 산화아연 박막의 표면을 나타낸 SEM 이미지이다. 0.01M 이상의 높은 농도의 옥살산에서는 산화아연 박막은 식각이 이루어 지지 않으며 $Zn_x(C_2H_2O_4)_y$ 를 형성하는 것을 관찰할 수 있었으며, 0.01M 이하의 낮은 농도에서 식각이 이루어짐을 관찰할 수 있었다. 그리고 다른 산 용액과 같이 산의 농도가 높아짐에 따라 표면의 분화구의 크기가 증가함을 알 수 있었다.

그림 8은 산 용액의 종류 및 농도와 시간에 따른 식각된 산화아연 박막의 단면 SEM 이미지를 보여주고 있다. 높은 농도의 산 용액에서 식각된 산화아연은 비등방성의 낮은 slope를 이루며, 그 농도가 낮아짐에 따라 slope의 기울기가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 가장 낮은 농도(0.001 M)에서의 식각은 최상위의 표면부터 식각이 이루어지는 것이 아니라 산이 diffusion되어 산화아연 내부의 면이 식각되는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 낮은 농도의 산 분자들은 상대적으로 높은 농도의 산 분자에 비해 mobility가 빠르기 때문에 1차적인 표면과의 반응 혹은 산화아연의 구조적 defect을 통하여 diffusion 되어 표면 아래면을 식각시키는 것으로 사료되어진다.

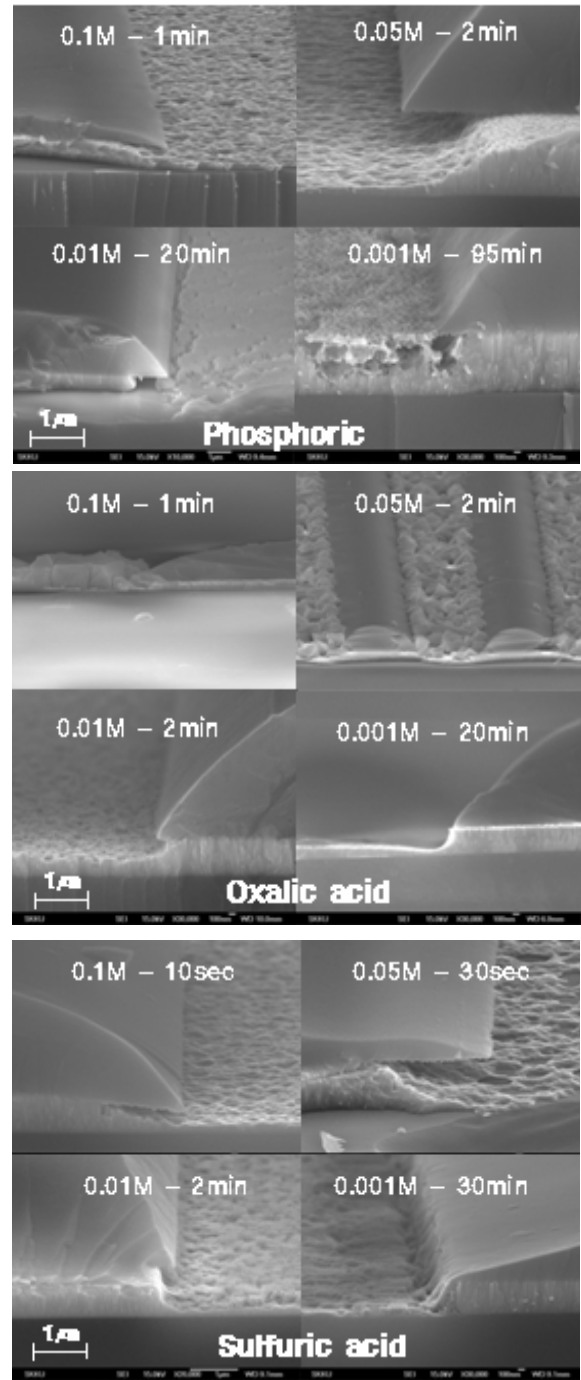


Fig. 8. Cross-sectional images of ZnO film etched with different acids under various concentrations.

그림 9는 산 용액의 농도에 따른 산화아연 박막의 식각율을 나타낸 그래프이다. 식각율은 식각된 시간과 남아 있는 산화아연의 두께에 의해 계산되어졌다. 산 용액의 종류와 농도에 따라 산화아연의 식각율에 차이가 있으며, 그 농도가 높아짐에 따라 산화아연의 식각율이 점점 높아짐

IV. 결 론

본 연구에서는 투명 전도성 전극으로의 응용을 위해 산화아연 박막을 스퍼터링을 이용하여 glass위에 증착하였다. 증착 조건에 따라 산화아연 박막의 물성이 달라지며 투명 전극으로써 응용 가능한 최적의 조건, RF power 200 W, 타겟과 기판과의 거리 30 mm 일 때의 박막의 구조적 특성을 XRD와 SEM을 통하여 관찰하였으며, AFM을 통한 표면 거칠기를 조사하였다. 실질적인 소자로서 응용하기 위해 포토리소그래피를 이용하여 패턴을 형성하였으며 습식법을 통한 산화아연의 식각 특성을 관찰하였다. 습식 식각의 경우, 산화아연은 산 용액에서 쉽게 해리되는 일반적인 특징을 바탕으로 여러 산 용액을 적용하여 식각된 특징을 살펴보았다. 또한 산화아연의 습식 식각은 산 종류에 관계없이 산 용액의 pH에 크게 의존함을 처음으로 발견하였고, 산 용액의 농도에 따라 식각되어지는 slope의 변화를 관찰하였다.

감사의 글

본 연구는 성균관대 플라즈마 표면 기술 센터(CAPST) 그리고 한국과학재단 특정기초연구사업(R01-2006-000-10396-0(2007))에 의한 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며, 저자들은 연구비 지원에 감사를 표하는 바이다.

참고문헌

- [1] B.G. Lewis, and D.C. Paine. MRS Bull. **25**, 22 (2000).
- [2] H. Jeon, V. P. Verma, K. Noh, D. -H. Kim, W. Choi, and M. Jeon, J. Kor. Vac. Soc. **16**, 359 (2007).
- [3] S. H. Jeong, S. B. Lee, and J. -H. Boo. Curr. Appl. Phys. **4**, 655 (2004).
- [4] R. G. Gordon. MRS Bull. **25**, 52 (2000).
- [5] X. Jiang, F. L. Wong, M. K. Fung, S. T. Lee, Appl. Phys. Lett. **83**, 1875 (2003).
- [6] J. Lim, K. Shin and C. Lee, Kor. J. Mater. Res. **14**, 363 (2003).
- [7] H. Kim and J. Kim, J. Kor. Vac. Soc. **14**, 238

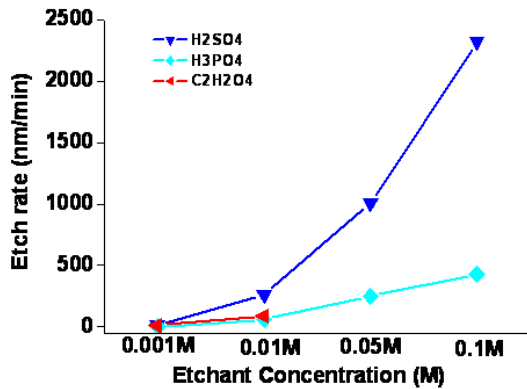


Fig. 9. Etching rate as a function of etchant concentration.

을 보여주고 있다. 0.1 M의 황산용액을 이용하여 산화아연을 식각한 경우 2300 nm/min의 가장 높은 식각율을 나타냈다. 이는 강한 산 용액은 낮은 산 용액에 비해 더 많은 H⁺ 이온을 발생시키며, H⁺이온이 산화아연의 산소와 반응함으로써 더 빠르게 해리됨에 기인한다. 그러므로 산화아연의 식각율은 좀 더 강한 산 용액으로부터 높은 식각율을 나타낸다.

또한 본 연구에서는 산 용액의 다양한 농도에서 pH를 측정하여 식각율을 도시화하였다. 그림 10은 pH변화에 따른 산화아연 박막의 식각율을 나타낸 그래프이다. pH에 따른 산화아연 박막의 식각율은 산 용액의 종류에 관계없이 pH에 강하게 의존하는 것을 최초로 알 수 있었으며, pH가 증가함에 따라 지수적으로($Y = a \cdot \exp(-x/t) + y^0$) 감소함을 알 수 있었다.

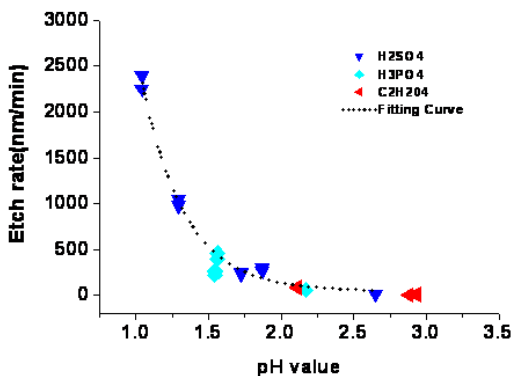


Fig. 10. Etching rate as a function of pH value.

- (2005).
- [8] J. F. Chang, H. L. Wang, M. H. Hon, J. Crystal Growth **211**, 93 (2000).
- [9] S. -W. Na, M. H. Shin, Y. M. Chung, J. G. Han and N. -E. Lee, J. Vac. Sci. Technol. A. **23**, 4 (2005).
- [10] H. M. Ng, N. G. Weimann and A. Chowdhury, J. Appl. Phys. **94**, 650 (2003).
- [11] D. W. Kim, M. Y. Jung, S. S. Choi, J. W. Kim, J.-H. Boo, Thin Solid Films **475**, 81 (2005): see also S. H. Jeong, B. N. Park, S.-B. Lee and J.-H. Boo, Surface and Coatings Technology **201**, 5318 (2007).
- [12] H. Maki, T. Iloma, I. Sakaguchi, N. Ohashi, H. Haneda, J. Tanaka and N. Ichinose. Thin Solid Films **411**, 91 (2002).

Study on Wet chemical Etching Characterization of Zinc Oxide Film for Transparency Conductive Oxide Application

Dong-Geun Yoo, Myoung Hwa Kim, Seong Hun Jeong and Jin-Hyo Boo*

Department of Chemistry, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746

(Received December 5 2007)

In order to apply for transparent conductive oxide(TCO), we deposited ZnO thin films on the glass at room temperature by RF magnetron sputtering method. Deposition conditions for high transmittance and low resistivity were optimized in our previous studies. Under the deposition condition with the RF power of 200 W, target to substrate distance of 30 mm and working pressure of 5 mTorr, highly conductive($7.4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$) and transparent(over 85%) ZnO films were prepared. Highly oriented ZnO film in the [002] direction were obtained with specifically designed ZnO targets. Systematic study on dependence of deposition parameters on electrical and optical properties of the as-grown ZnO films were mainly investigated in this work. And for application tests using these films as transparent conductive oxide anodes, wet chemical etching behaviors of ZnO films were also investigated using various chemicals. Wet-chemical etching behavior of ZnO films were investigated using various acid solutions. The concentrations of these different acid solutions were controlled to study the etching shapes and etching rate. ZnO films were anisotropically etched at various concentrations and wet etching led to crater-like surface structure. Also we firstly found that the etching rate and etching shapes of ZnO films strongly depended on the etchant concentrations (i.e. pH) and the etching rate is exponentially decreased with increasing pH values regardless of the acid etchants.

KeyWords : ZnO thin film, RF magnetron sputtering, Wet chemical etching, Transparent conductive oxide electrodes

*[E-mail]: jhboo@skku.edu