



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

理學碩士 學位論文

In 첨가 양에 따른 IZO 박막의 미세구조 특성 연구

A study on the microstructural property of IZO films

with In contents



指導教授 金泓承

2011年 2月

韓國海洋大學校 大學院

應 用 科 學 科

張 보 라

本 論文을 張보라의
理學碩士 學位論文으로 認准함.

委 員 長 安 亨 洙 印

委 員 金 泓 承 印

委 員 尹 榮 印

2011年 2月

韓國海洋大學校 大學院

應用科學科

목 차



Abstract

1. 서 론	1
2. 이론적 배경	4
2.1 ZnO 기본 물성	4
2.1.1 ZnO 결정 구조	4
2.1.2 ZnO 전기적 특성	8
2.1.3 ZnO 첨가 효과	12
2.2 우선방위성 메커니즘	14
2.3 PLD (Pulsed Laser Deposition)법	17
2.3.1 레이저 빔과 타겟의 상호 작용	19
2.3.2 방출된 물질과 레이저 빔의 상호작용	21
2.3.3 플라즈마의 비등방형 단열 팽창	22
2.3.4 박막성장	23
3. 실험 방법	28
3.1 IZO 타겟 제작	28
3.2 PLD 실험 장치	31

3.3 PLD 법을 이용한 ZnO, IZO 박막 증착	33
3.3.1 Si (111) 기판 위에서 성장	33
3.3.2 Glass 기판 위에서 성장	35
3.4 ZnO, IZO박막의 특성분석	36
4. 결과 및 고찰	37
4.1 EDS 측정 결과	37
4.2 XRD 측정 결과	39
4.3 AFM 측정 결과	45
4.4 TEM 측정 결과	49
5. 결 론	56
참고문헌	58



A study on the microstructural property of IZO films with In contents

Bo Ra Jang

Major in Semiconductor Physics

Graduate School, Korea Maritime University

Supervised by Professor Hong Seung Kim



Abstract

We investigated changes in the preferred orientation and microstructure of IZO films with increasing In content. ZnO film and IZO films with In contents in the range of 0.3~50 at.% were deposited on Si (111) substrates by pulsed laser deposition and were subsequently characterized by X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), and transmission electron microscope (TEM). Structural analysis of the films revealed that with increasing In content, the preferred orientation of films changed from (001) to random for an In content of 10 at.% and finally became (100) for an In content of 20 at.%. The grain size of columns and RMS values

showed a gradual decrease with increasing In content. By introducing an In content of up to 10 at.%, the initial orientation of nuclei changed from c-axis to random; nuclei with a preferred a-axis are dominant for an In content of 20 at.%, reflecting a deterioration of the tetrahedral coordination of ZnO. Consequently, the growth direction of grains changed and the preferred orientation of grains affected the microstructure.



1. 서론

ZnO(Zinc oxide)는 대표적인 II-VI족 산화물 반도체로 우수한 광학적, 전기적, 압전 특성을 가져 발광다이오드 (Light emitting diodes, LEDs), 레이저 다이오드 (Laser diodes, LDs) 등의 광전소자 및 가스 센서 (Gas sensors), 압전 소자 (Surface acoustic wave, SAW) 뿐만 아니라 태양전지 (Solar cell)나 평판 디스플레이의 투명 전도막 (Transparent conducting oxides, TCOs) 등의 매우 폭넓은 분야에서 연구가 진행되고 있다 [1-3]. 특히, 최근 들어 전자 디스플레이 기기 부문의 급속한 양적, 질적인 발달에 의한 관련 부품의 수요가 급증하고 있으며 LCD, 유기 발광소자 (OLED), 플렉서블 디스플레이, 발광다이오드와 태양전지 등 많은 부분에서 투명 전도막에 대한 수요가 증가하고 있는 추세이다. 현재 산업용 디스플레이에 적용되고 있는 투명 전도막으로 전도도와 투명도가 우수한 ITO (Indium tin oxide, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)가 상업적으로 사용되고 있는 추세다 [4,5]. 하지만 ITO 경우 Indium 자원의 매장량이 풍부하지 못해 고가이고 수소 플라즈마 분위기에서 장시간 노출 시 Indium 이 금속으로 환원되어 전기적, 광학적 특성이 현저히 저하되는 문제점을 가지고 있다. 이에 ITO 를 대체 할 수 있는 물질로 주석산화물(SnO_2), 산화아연 (ZnO)계의 금속산화물 등이 연구되어 왔다. 특히 ZnO 는

자원이 풍부 하고 저온 공정이 가능해 저가의 원가 경쟁력이 가능하다. 또한 열적·화학적 안정성이 우수하며, 가시광 영역에서 평균 80% 이상의 광투과율을 가져 투명전도성 산화막으로 응용하기 위해 많은 장점을 가지고 있다. 그러나 불순물을 첨가하지 않은 ZnO 박막은 ITO 박막에 비해 비교적 비저항이 높으며, 대기 중 장시간 노출 되었을 경우 Zn 와 O 의 정량비가 변화하기 때문에 전기적 특성이 변화하고, 온도 등 외부 환경에 안정적이지 못한 단점을 가지고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 공정변수를 조절해 박막내의 도너(donor)로 작용 할 수 있는 산소 공공 (Vacancy)이 농도를 증가 시키거나 외부에서 B, Al, Ga, In 과 같은 III 족 원소를 첨가하여 II 족 원소인 Zn 을 치환하는 방법 또는 Li, Ni, H 등의 원소를 침입형으로 첨가하여 $\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 까지 비저항을 낮추고 대기 중에 안정된 ZnO 박막을 제조하기 위한 연구가 진행되고 있으며 많은 연구결과들이 보고되고 있다 [6-12].

TCO 로 응용하기 위해 ZnO 박막을 성장하는 방법으로는 분자선 에피택시 (Molecular beam epitaxy), 스퍼터링 (Sputtering), 화학기상 증착법 (Chemical vapor deposition), 분무열분해법 (Spray pyrolysis), 펄스레이저 증착법 (Pulsed laser deposition)등 다양한 방법이 있다 [13-15]. 이러한 방법을 이용하여 제조된 대부분의 박막은 우선방위성 (Preferred orientation, PO)이 관찰된다. 우선방위성은 박막성장 시 분위기 가스 압력, 기판의 온도, 증착속도, 입력 전압 등의 증착 조건과

증착 원소의 조성 그리고 첨가 물질에 따라 변화한다. TCO 의 경우 전기전도도는 증착 조건과 첨가 물질뿐만 아니라 우선방위성에 의한 영향을 받기 때문에 우선방위성과 관련된 연구도 매우 중요하다 [16-20]. Lee 그룹[21]은 스퍼터의 성장 조건과 우선방위성에 관한 연구결과를 보고 하였다. Fulimura 그룹[22]은 산소 분압을 조절함으로써 우선방위성을 변화시켰으며, 우선방위성과 전기적 특성에 관한 연구 결과를 보고 하였다. 대부분의 연구 결과들은 첨가되지 않은 ZnO 의 우선방위성을 다루고 있으나, 첨가된 ZnO 박막의 우선방위성과 도펀트의 역할 그리고 도펀트에 의해 변화된 우선방위성이 구조적 또는 전기적으로 박막 특성에 미치는 영향에 대한 연구 결과는 아직 미흡하다.

따라서 본 논문에서는 PLD 법으로 Indium 이 첨가된 IZO 박막을 Si (111)과 Glass 기판 위에 성장시켰다. 이때 ZnO 박막 내의 Indium 첨가양 (0.3, 1, 5, 10, 20, 50 at.%)을 달리하였으며, Indium 양에 따른 박막의 미세구조적 특성을 조사하였다.

2. 이론적 배경

2.1 ZnO 기본 물성

2.1.1 ZnO 결정 구조

ZnO (Zinc Oxide)는 II-VI 산화물 반도체로 육방정 우르짜이트 (hexagonal wurzite), 입방정 징크 블렌드 (cubic zinc blende), 입방정 암염 (cubic rocksalt)의 세 가지 구조를 가지며 각각의 구조를 그림 2.1 에 나타내었다. 징크블렌드 구조는 기판이 입방정일 때만, 암염구조는 상대적으로 고압에서만 얻을 수 있으며, 일반적으로 상온에서 가장 안정하게 얻을 수 있는 구조는 우르짜이트 구조이다 [23].

우르짜이트 결정구조의 ZnO 는 공간군 (Space group) $P6_3mc$ 구조로 C 축 배향성과 6mm 대칭성을 가진다. 그림 2.1 과 같이 ZnO 는 산소 이온들이 육방정 자리 (hexagonal site)에 위치하고 아연 이온은 사면체 자리 (tetrahedral site)에 위치하여 Zn 층과 O 층이 교대로 구성되어 있다. 평균 격자상수는 $a = 0.32496$ nm, $c = 0.52069$ nm 로 c 축과 a 축간의 비가 약 1.6 배 정도이며, c 축 방향의 이온 간의 거리가 다른 방향의 이온 간의 거리보다 짧기 때문에 유효 이온 전하 (effective ionic charge)의 비가 1 : 1.2 로 극성이 존재한다. c 축에 수직인 (0001)면과 (000-1)면이 극성 면이며, Zn 원자들로만 구성된 (0001)면이

상대적으로 양전하를 띠고 O 원자들로만 이루어진 (0001)면이 상대적으로 음전하를 가지게 된다. 이러한 특성으로 인해 ZnO 는 c 축 방향으로의 압전성이 매우 우수하며, Zn 층은 O 층에 비해 상대적으로 큰 표면에너지, 빠른 성장속도, 큰 부식 및 마모 저항성을 가진다. 일반적으로 ZnO 박막은 결정성장시 에너지 적으로 가장 안정한 면이 (0002)면이기 때문에 c 축 우선방위성을 유지하면서 성장하게 된다. 우르짜이트 결정구조의 ZnO 의 일반적인 물성을 표 1 에 타내었다



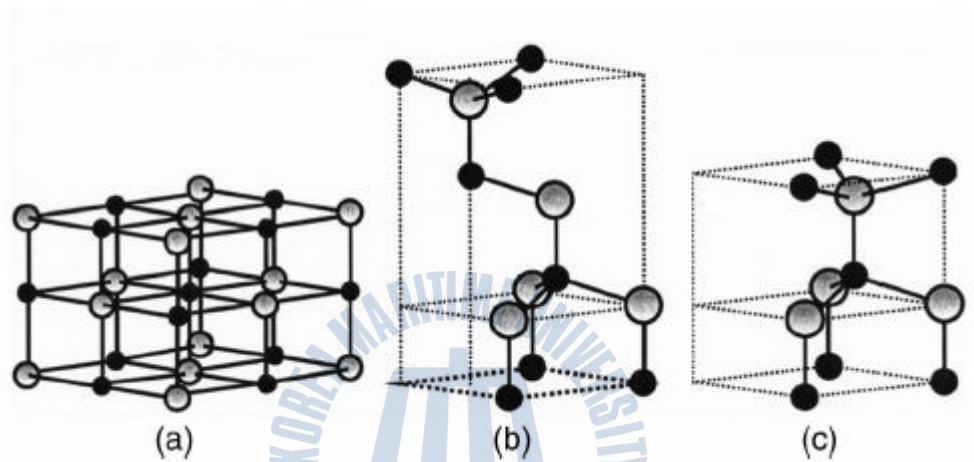


Fig. 2.1 The crystal structure of ZnO. The gray and black spheres denote Zn and O atoms, respectively: (a) cubic rock salt, (b) cubic zinc blende and (c) wurzite hexagonal [23]

Table 1. The properties of ZnO [23]

Property	Value
Lattice parameter	0.32496 nm
a_0	0.52069 nm
c_0	1.602 (1.633 for ideal
a_0/c_0	hexagonal structure)
Density	5.606 g/cm ³
Stable phase at 300 K	Hexagonal wurzite
Melting point	1975°C
Linear expansion coefficient (/°C)	$a_0:6.5 \times 10^{-6}$, $c_0:3.0 \times 10^{-6}$
Static dielectric constant	8.656
Energy gap	3.37 eV (direct)
Intrinsic carrier concentration	$<10^6/\text{cm}^3$
Exciton binding energy	60 meV
Electron effective mass	0.24
Hole effective mass	0,59

2.1.2 ZnO 의 전기적 특성

이온결합으로 이루어진 결정질 고체가 화학양론 (stoichiometry)에서 벗어나 성장하게 되면 기저(matrix) 원자들의 결핍과 잘못된 위치에 존재하는 기저 원자들에 의해 결정 내에서는 어느 정도 이상의 격자 결함이 존재하게 된다. 이때, 이온결합 물질 내에서는 전하가 중성이 유지되어야 하므로 양이온 공공과 음이온 공공이 같이 수반되거나 혹은 양이온 침입형 원자와 음이온 공공이 같이 수반되어야 한다. 전자와 같은 공공쌍 결함 (vacancy pair defect)을 Schottky 결함이라 하며 후자와 같이 공공-침입 원자쌍 결함 (vacancy-interstitial atom pair defect)을 Frenkel 결함이라 한다. 일반적으로 양이온과 음이온의 반지름이 거의 같은 이온결합 물질의 경우 Schottky 결함이 주로 발생하게 되며, 양이온과 음이온의 반지름 차이가 큰 이온결합 물질에 대해서는 Frenkel 결함이 우세하게 발생하게 된다. ZnO 결정 내에서 Zn^{2+} , O^{2-} 이온의 이온 반경은 각 0.74, 1.40 Å 로 이온 간의 반지름 차이가 크게 나기 때문에 주된 점 결함으로 Frenkel 결함이 발생하게 된다. 즉 결정성장 시 원자 비율이 1 : 1 의 화학양론에서 벗어나 비화학양론적 (non-stoichiometry) 구조를 가지고 성장하므로 $Zn_{1+x}O$ 형태의 Zn 침입형 원자나, $Zn_{1-x}Zn_i^{\cdot}$ Zn_i^{\cdot} 형태의 산소 공공과 같은 형태의 결함들이 결정 내에 내포되어 있다. ZnO 에너지 밴드 구조를 그림 2.2 에 나타내었다.

그림 2 에서 ZnO 에너지 밴드는 3.2 eV 이고 전도대 (conduction band)로부터 0.005 eV 아래에 donor 준위가 존재한다. Zn_i^{\cdot} 는 침입형 Zn 에 기인한 준위이고 Zn_i^{\cdot} 는 침입형 Zn^{2+} 에 기인한 것이다. V_O^{\cdot} 는 2 개의 전자에 의해 점유된 산소 공공이며 V_O^{\cdot} 는 1 개의 전자에 의해 점유된 산소 공공이다. 이러한 결정 결함들은 이온화 반응을 거쳐 전자를 생성하여 전도 특성을 갖게 된다 [22,24,25].



ZnO 는 Zn^{2+} 와 O^{2-} 의 이온 결합을 하고 있기 때문에 interstitial Zn 가 되면 격자 사이에 들어간 Zn 는 산소와 결합하지 못한 상태에서 이온화 되어 Zn^{2+} 가 되고 전자 2 개를 내놓게 되는데 이 전자는 자유롭게 되므로 interstitial Zn 는 donor 가 된다. 산소 공공의 경우에서 보면 산소 공공의 위치에서는 Zn^{2+} 가 전자 2 개를 내놓고 산소와 결합해야 하나 결합할 산소가 없으므로 전자 2 개는 자유롭게 된다.

이 경우 식 (2.3), (2.4), (2.5)와 같다.

$$O = V_O^x + \frac{1}{2} O_2 \quad (2.3)$$

$$V_O^x = V_O^+ + e^- \quad (2.4)$$

$$V_O^x = V_O^{2+} + e^- \quad (2.5)$$

이때 V_O^x 는 중성이지만 두 개의 전자가 산소공공에 포함되고 이 전자가 공공으로부터 탈출하여 자유롭게 이동하게 되는 것이다. 따라서 Oxygen vacancy 는 donor 가 된다.

위와 같이 ZnO 박막의 intrinsic 구조적 결함에 의해 전기전도 특성을 향상시킬 수 있으며, 이 외에도 불순물을 인위적으로 첨가하여 extrinsic 하게 되는 경우에도 전도특성이 향상하게 된다. II-VI족 화합물 반도체인 ZnO 는 III족 원소인 Al, Ga, In 등을 첨가하여 II족 원소인 Zn 를 치환하게 된다. 이들 III족 원소들은 하나의 잉여 전자를 발생하게 되고, 에너지 밴드갭 내부에서 doping level 을 형성한다. 전도대 (conduction band)에서 0.025~ 2.2 eV 만큼 떨어져 위치하여 conduction level 에 들어 갈 수 있는 에너지만 주어진다면 전자를 생성하여 쉽게 전도성을 향상 시킬 수 있다

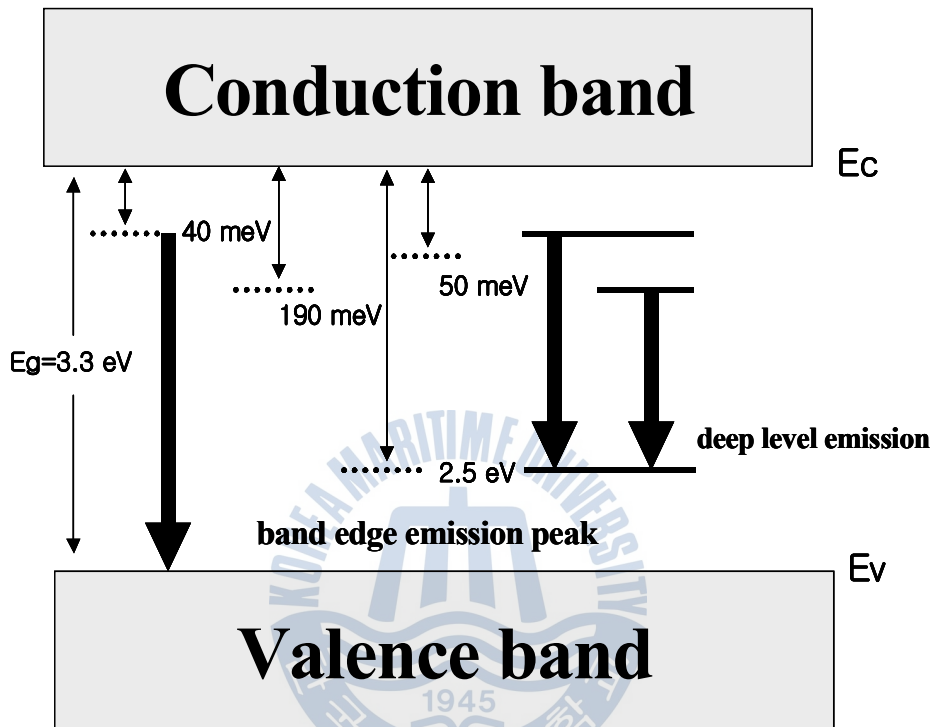


Fig. 2.2 Band structure of ZnO at room temperature with intrinsic defect level [26]

2.1.3 ZnO 첨가 효과

산화물 반도체가 높은 n 형 전기전도성을 갖기 위해서는 산소 이온이 부족한 비 화학양론적 조성으로 만들 수 있는 제조 공정조건이 필요하나 실제로 이를 제어하는 것은 매우 어렵다. 그 대신 양이온을 그 보다 높은 것으로 치환시켜 주는 방법이 효과적이다. 다만 원자 간의 치환을 위해서는 도펀트 (dopant)의 이온반경이 치환하고자 하는 이온의 반경보다 같거나, 작아야 하며 또한 원래의 산화물과 화합물이나 고용체를 만들지 말아야 한다. 그렇지 않을 경우에는 도펀트에 의해 오히려 전기전도도가 오히려 떨어지는 결과를 가져 올 수 있다. 이러한 조건을 만족시켜 Zn 을 치환하는 것으로는 III족 원소인 Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} 등이 있으며 이온반경은 각각 0.52, 0.62, 0.81 Å 로 Zn^{2+} (0.74 Å)와 비슷하다. III족 원소인 Ga, Al, In 등을 ZnO 박막에 첨가하면 Zn 와 치환하여 잉여전자를 발생하고, 발생한 잉여전자들에 의해 ZnO 의 에너지 밴드에서 전도대 바로 밑에 위치한 donor 준위를 형성하게 된다. donor 준위에 위치한 전자들은 상온에서도 쉽게 전도대로 여기 될 수 있으므로 박막의 전도성을 향상 시킬 수 있다. 현재까지 Ga, Al, In 을 첨가하여 ZnO 의 n 형 캐리어 농도를 $10^{20}cm^{-3}$ 이상으로 증가시킨 연구결과가 보고되고 있다. Suzuki 그룹 [27]에서는 PLD 법을 사용하여 고온에서 $\sim 10^{-5}\Omega cm$ 정도의 저항율을 갖는 ZnO:Al 박막을 제작하였다.

하지만 알루미늄은 산소와의 높은 반응성 때문에 산화된 알루미늄이 아연을 치환하는데 어려움이 존재 한다. Ataev 그룹 [28]에서는 CVD 방법을 이용하여 Ga 을 첨가하였으며 $1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 정도의 우수한 전기적 특성을 갖는 전도막을 얻었다. 또한 Yamada 그룹 [29]에 의해 캐리어 농도는 $1.17 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$, 저항율은 $2.23 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 의 ZnO:Ga 박막을 제작한 것으로 보고되었다. Ga 은 Al 보다 산소와의 반응성이 작고 Ga-O 사이의 공유결합의 길이가 Zn-O 사이의 공유결합 길이보다 약간 작기 때문에 결정의 큰 변형 없이 Zn 자리를 치환하기에 용이하다



2.2 우선방위성 (Preferred orientation) 메커니즘

일반적으로 제작되는 대부분의 박막은 특정 결정면이 다른 결정면에 비해 일정 방향으로 우세하게 성장하는 형태로 나타난다. 이를 박막의 우선방위 성장 현상이라 한다. 화학증착법, evaporation, sputtering, 플라즈마 화학 증착법, ion plating, electro-deposition 등의 모든 증착법으로 제조된 대부분의 박막들은 우선방위 현상이 관찰된다. 이러한 우선방위는 증착속도, 기판온도, 분위기 가스의 압력, 증착원소의 조성 그리고 입력전력 등의 증착변수에 따라서 변화하며 증착된 박막이 어떤 우선방위를 갖느냐가 박막의 성질에 큰 영향을 미친다.

Lee 는 우선방위 형성에 대한 메커니즘을 제시하였는데 증착층에 인접한 원자 또는 이온 농도에 따라 우선방위가 결정된다고 보고하였다 [21]. 이 모델에서는 결정의 성장면에 따른 표면 에너지의 차이를 ledge 밀도의 차이로 간주하였다. 그리고 박막 증착 시 원자 혹은 이온 농도가 낮은 경우는 ledge 밀도가 낮은 면이 표면 에너지가 낮은 면에 해당하고, 원자 혹은 이온 농도가 높은 경우는 ledge 밀도가 높은 면이 표면에너지가 낮은 면에 해당 된다는 것을 제시하였다. 여기에서 높은 원자 혹은 이온 농도를 기판의 온도를 높이거나 증착속도를 높임으로써 실현할 수 있다고 한다. FCC 결정에서는 (111), BCC 결정에서는 (110) 또는 (112), HCP 결정에서는 (0001) 면이 표면에너지가 낮은

최밀충진면(closed packing plane)으로, 이온 농도가 낮을 경우는 이들이 우선방위가 되고 증착조건이 변하여 이온농도가 높을 경우는 다른 우선방위가 일어나게 된다. 그림 2.3 은 ZnO 결정 면의 모식도와 2.4 는 결정면에 따른 ZnO 의 원자 배열 구조를 나타낸다 [22].

육방정 구조를 갖는 다결정 ZnO 박막은 일반적으로 증착방법에 관계없이 (0002) 우선방위를 가진다. 그러나 증착변수의 변화에 따라 (10-10), (10-11)이 혼합된 배향이 나타나는 경우도 있고, (10-10)으로 우선방위가 변화할 수도 있다. Murti 등[30]은 Corning 7059 유리 기판 위에 RF sputtering 으로 증착속도를 0.03 nm/sec 에서 0.3 nm/sec 까지 변화시키며 ZnO 박막을 증착하였다. 낮은 증착속도(0.03 nm/sec)에서는 (0002)우선방위가 나타났고, 증착속도가 증가함에 따라 (11-20) 우선방위가, 가장 높은 증착속도(0.3 nm/sec)에서는 (10-10) 우선방위를 나타내었다. 이러한 우선방위 변화는 증착속도와 관련된 이온농도의 변화에 따른 것으로 낮은 증착속도에서는 이온농도가 낮으므로 증착된 입자들이 재배열을 통해서 가장 표면에너지가 낮으면, 즉 최밀충진면이 기판에 평행하게 성장하여 우선방위를 나타내게 되었고, 높은 증착속도에서는 높은 이온농도로 인하여 증착된 입자들이 재배열을 할 수 있는 가능성이 낮아지므로 최밀충진면이 아닌 면이 기판에 평행하게 성장하여 그 방향으로 우선방위가 일어나게 된다.

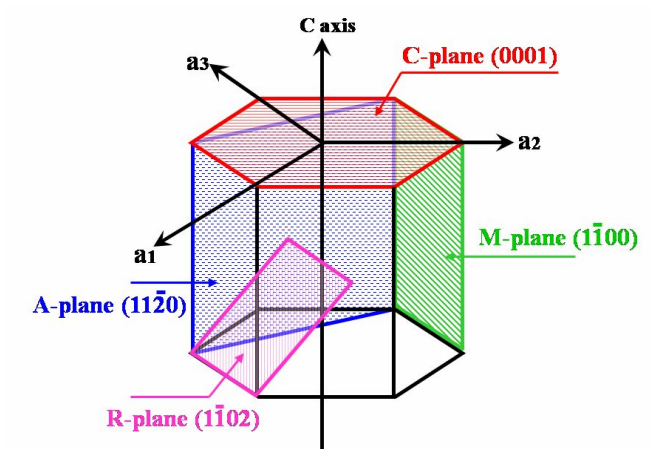


Fig 2.3 Plane of ZnO structure

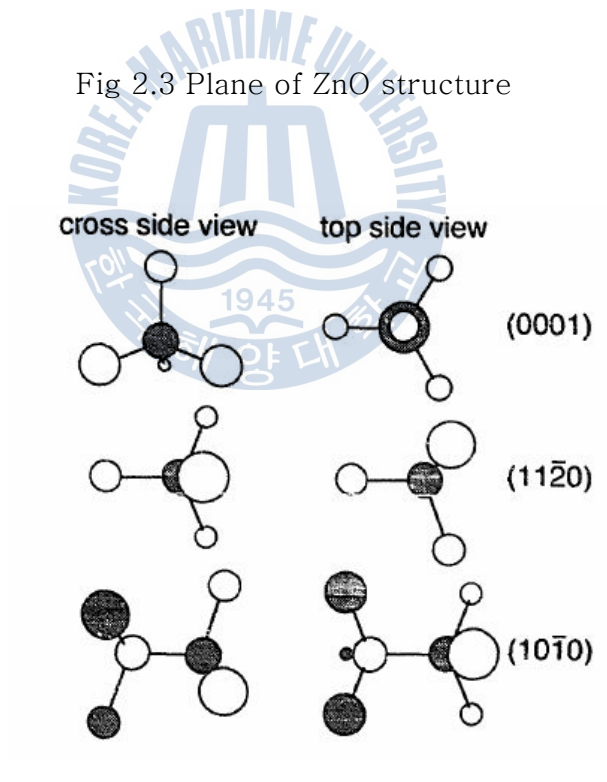


Fig. 2.4 Atomic arrangement of ZnO [22]

2.3 PLD (Pulsed Laser Deposition)법

고휘도의 laser beam 이 타겟의 표면에 조사될 때 타겟 물질은 순간적으로 액상과 기상을 거쳐 플라즈마 상태로 만들어진다. 이 플라즈마는 타겟과 같은 조성을 가지게 되어 복잡한 다성분계의 박막을 증착할 때 조성을 쉽게 조절 할 수 있으며, 더욱이 플라즈마 상태는 중성 입자들에 비해 입자들의 활동도가 높아 상대적으로 저온에서 박막증착이 가능하다. 일반적으로 고온의 플라즈마는 타겟 표면의 수직방향에 원뿔모양으로 형성된다. 박막을 증착하는데 있어 레이저가 펄스 형태로 조사되면 타겟의 온도 증가를 방지 할 수 있고 또한 높은 에너지원의 레이저를 만들 수 있는데 이러한 증착법을 PLD (Pulsed Laser Depositio)법이라 한다.

펄스 레이저 증착법에서 타겟 물질의 방출에는 크게 두 가지 기구가 관련되어 있다고 알려져 있는데 열적인 것과 비열적인 광분해 현상이 그것이다. 열적인 기구에서는 고출력 레이저 빔의 흡수로 타겟 표면 온도가 급격히 상승하고 타겟 물질이 기화한 뒤 그에 따른 급속한 체적 팽창으로 인해 기체 상태의 물질이 방출된다. 비 열적인 과정은 단파장 레이저광이 타겟 물질의 격자 결합을 분해한 뒤 운동에너지로 바뀌어 표면으로부터 방출시키는 과정을 말한다. 실제로는 이 두 가지 과정이 복합적으로 결합되어 타겟으로 부터 플라즈마를 형성한 뒤 초음속으로

방출시키게 되는데 이때 플라즈마의 발광 현상 때문에 물질의 방출 상태를 눈으로 식별할 수 있게 되고 이를 플룸 (plume)이라고 부른다. 펄스 레이저 증착법에서의 박막의 형성과정은 다음 네 가지 영역으로 기술된다.

- (1) 레이저 빔과 타겟의 상호작용
- (2) 방출된 물질과 레이저 빔의 상호작용
- (3) 플라즈마의 비등방형 단열팽창
- (4) 박막 성장

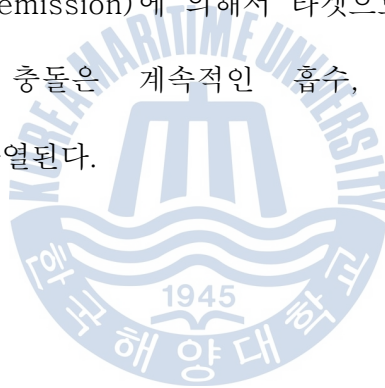


2.3.1 레이저 빔과 타겟의 상호작용

PLD 에서 가장 중요한 현상은 레이저 빔에 의한 타겟의 액화, 기화 그리고 플라즈마 형성 과정에 있다. 레이저 빔과 타겟의 상호작용은 그림 2.5 에 나타내었다. 레이저 빔과 타겟의 상호작용은 타겟 물질의 레이저 흡수계수와 반사계수, 열확산계수, 레이저 펄스의 유지시간, 레이저 파장, 레이저 에너지 등 많은 변수의 영향을 받는다. 즉, 고체 재료의 격자 구조가 레이저 광자 (photons)를 흡수함으로써 전자가 높은 에너지 상태로 여기되고 carrier 들 간의 상호작용, carrier 와 phonon 사이의 산란, 격자 내에서의 phonon 들 간의 상호작용에 의해서 타겟 재료는 매우 짧은 시간에 높은 온도로 가열된다. 이러한 광자 흡수에 의한 표면 가열로 표면에 액상 층이 생기고 물질의 증발이 일어나는데 증발과정 이외에 표면 충격파 (shockwave)의 발생, 부표면 폭발 (subsurface explosion), 누센층 (knudsen layer)형성 등의 2 차원적인 과정이 수반되어 물질이 전향 방출 (forward ejection)된다고 알려져 있다. 기화된 물질과 레이저의 상호작용은 지금까지는 레이저 빔이 타겟 재료만을 때렸으나 타겟으로부터 기화가 시작되면 기화된 물질에 의해서 레이저 빔이 산란되어 이들에 의한 레이저 에너지의 흡수가 일어난다. 이러한 흡수에 의해서 다음의 두 가지 효과가 발생한다.

첫째, 자유전자의 온도가 증가한다. 이러한 전자들은 입사하는 빛과 강하게 결합해서 가속된다. 입자들이 타겟으로부터 방출된 후 레이저 펄스가 유지되는 동안에 레이저 에너지의 흡수에 의해서 입자들은 지속적으로 가속된다. 이 때 증발된 입자들 사이의 충돌에 의해서 입자들의 이온화율이 증가한다.

둘째, 증발된 입자들의 온도가 순간적으로 증가하여 20,000~ 40,000 K 정도가 된다. 타겟 표면 부근이 이렇게 높은 온도로 가열되면 열이온적 방출 (thermionic emission)에 의해서 타겟으로부터 이온을 방출시키고 전자-이온 간의 충돌은 계속적인 흡수, 가열의 과정을 일으켜 플라즈마는 더욱 가열된다.



2.3.2 방출된 물질과 레이저 빔의 상호작용

레이저 펄스가 입사하는 동안 그림 과 같이 타겟을 중심으로 4 개의 영역으로 구분할 수 있다. 레이저 빔의 영향을 받지 않는 bulk 타겟 (A), 입자의 증발 또는 방출이 일어나는 표면층 (B), 타겟 표면 근처에서 레이저 빔을 흡수하는 고밀도의 플라즈마 영역 (C), 매우 빠른 속도로 팽창하면서 레이저 빔을 흡수하지 않고 통과시키는 낮은 밀도의 플라즈마 외곽 (D) 이다. 레이저 펄스의 유지시간 동안 (C) 영역에서는 플라즈마의 온도가 일정하게 유지되는데 이는 플라즈마에 의해 흡수된 레이저 에너지가 곧바로 입자의 운동에너지로 변환되는 동역학적 평형이 유지되기 때문이다. 한편 플라즈마의 온도가 낮아 레이저 에너지의 흡수가 증가하며 타겟으로부터 입자의 방출이 감소되고 플라즈마 내의 이온화 입자가 감소하는데 이는 다시 레이저 에너지의 흡수를 감소시키게 된다. 반면 레이저 에너지의 흡수가 작으면 반대의 상황이 발생하게 된다. 따라서 플라즈마에 의한 레이저 에너지의 흡수가 일정하게 유지되도록 플라즈마의 크기, 온도, 이온 밀도가 조절되는데 이를 self-regulation 이라 한다. self-regulation 이 유지되는 영역에서 플라즈마의 밀도와 압력은 타겟 표면으로부터 지수적으로 감소하는 Gaussian 분포를 나타내고 입자 속도는 선형적으로 증가한다

2.3.3 플라즈마의 비등방형 단열팽창

플라즈마의 비등방형 단열팽창은 타겟 부근에 입자의 밀도가 매우 높은 고압의 기체층이 형성됨으로 시작된다. 이 때는 타겟으로부터 방출되어 플라즈마에 공급되는 입자는 없고 팽창이 매우 빨리 일어나서 전도나 방사에 의한 열손실은 상대적으로 무시할 만큼 작아져 단열팽창에 가까운 거동을 보이게 된다. 또한, 타겟에 수직인 Z 방향으로의 압력차가 타겟 표면에 수직인 X, Y 방향의 압력차에 비해서 크므로 입자들은 타겟 표면에 수직인 방향으로 방출된다. 플라즈마는 수평방향으로 1~4 mm, 수직방향으로는 20~ 100 μm 정도의 크기를 갖는다. 플라즈마의 팽창 속도는 압력구배에 의해 결정되므로 최소 크기 방향으로 최대 속도를 갖는다. 따라서 플라즈마는 전향적인 팽창을 하게 되고 elongated shape 을 갖는다. 한편, 여기된 입자들은 광자를 방출하여 레이저 증착법이 특징 중의 하나인 밝은 빛을 내는 플라즈마 상태 플룸(plume)을 형성 한다. 타겟에 입사하는 레이저 중에서 플라즈마가 흡수하는 빛의 흡수량은 플라즈마의 밀도에 의존한다. 따라서 플라즈마가 팽창하면서 흡수계수는 급격히 낮아진다. 또한, 플라즈마의 팽창속도가 매우 빠르므로 플라즈마의 입자들이 가열되는 시간이 짧다. 따라서 플라즈마 온도는 레이저 빔 에너지의 크기에 크게 의존하지 않는다.

2.3.4 박막성장

PLD 법에서 플라즈마는 기체상태의 이온과 중성원자와 분자상태의 클러스터 등 다양한 입자로 구성되어 있다. 전장이 없으므로 가속된 이온이 없으며 많은 입자들이 단속적인 펄스 형태로 기판에 입사한다. 따라서 박막의 증착거동은 지금까지 보고된 다른 증착법들과 상이할 것으로 추측된다.

박막 형성 단계는 핵생성 (Nucleation), 성장 (Growth)의 두 가지 과정으로 이루어진다. 핵 생성 과정은 박막 형성의 초기 단계에서 일어나며, 기상 상태의 충분한 양의 원자나 분자들이 기판에 증착되어 섬(island) 형태를 이루어 균일하게 분포하게 된다. 이렇게 형성된 island 들은 성장하거나 이동하여 주위의 island 들과 결합하게 되는데 이것을 클러스터 형성이라고 한다. 이렇게 형성된 클러스터에 계속해서 원자들이 유입되면 성장하게 되며, 성장된 클러스터들이 결합하여 박막을 형성한다. 이러한 과정으로 성장하는 박막 형성은 증착되는 원자들 간의 결합 에너지와 원자와 기판사이의 결합 에너지 차이에 의해서 3 가지 성장거동을 보인다. 그림 2.6 은 세 가지 성장을 개략적으로 나타내었다.

(1) 2 차원 단일 층 성장

2 차원 단일 층 성장 (Frank–Van der Merwe growth)은 작고 안정된 cluster 들이 2 차원 적으로 퍼져나가면서 연결되어 평평한 면(planar sheet)을 만드는 것이다. 원자들 간의 결합력 보다 기판과의 결합력이 더 강한 경우가 layer 성장에 해당한다. 그리고 기판과 film 원자 간의 격자 일치성이 좋아야 한다.

(2) 3 차원 섬 성장

3 차원 섬 (island) 성장 (Volmer–Weber growth)은 작은 cluster 나 aggregate 들이 기판 표면위에서 활성화 되어 핵을 형성하며, 이때 고립된 섬 형태로 미세 결정으로 성장시켜 3 차원적으로 성장하는 것이다. 이는 원자 또는 분자사이의 결합력이 기판과의 결합력보다 강할 경우에 나타나는 현상이다.

(3) 복합성장

복합성장 (Stranski–Kranstanov growth)은 2 차원 단일 층 성장과 3 차원 섬 성장이 복합되어 나타나는 성장이다. 한 개 또는 몇 개의 단층이 먼저 형성된 후에 계속해서 측면 성장이 이루어지지 못하고 island 를 형성하는 경우이다. 증착되는 막과 기판간의 격자상수 차이가 생기면 성장하는 박막 내에 축적된 변형 에너지가 방출되고 그로 인해 증착되는 층간의 에너지가 높게 되어 island 형성이 일어나는 것이다.

박막이 기판위에 성장할 때는 언제나 박막과 기판 사이의 격자 부정합으로 인해 stress 를 받으며 성장하게 된다. 이론적으로는 기판과 박막이 같은 물질인 경우에 stress 없이 성장할 수도 있지만, 실제로 완전히 평탄한 기판은 없으므로 언제나 박막은 stress 를 받으며 성장하게 된다. Stress 는 stress 를 받는 물질의 길이나 부피가 줄어드는 방향으로 인가되느냐 혹은 늘어나는 방향으로 인가되느냐에 따라 응력과 장력으로 나뉘게 된다. 박막 성장에서 기판의 격자상수가 박막의 격자 상수보다 클 경우 박막은 장력을 받으며 성장하게 되고, 반대일 경우는 응력을 받으며 성장하게 된다



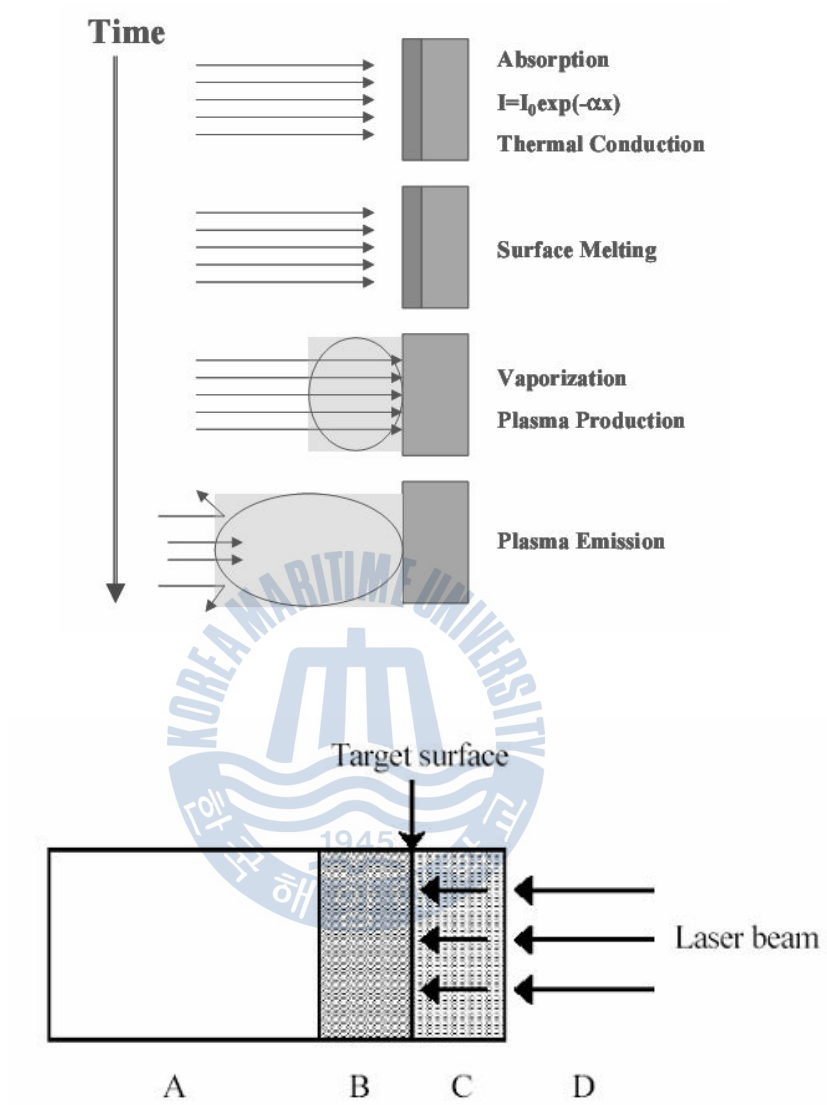


Fig. 2.5 The interaction between laser beam and target surface

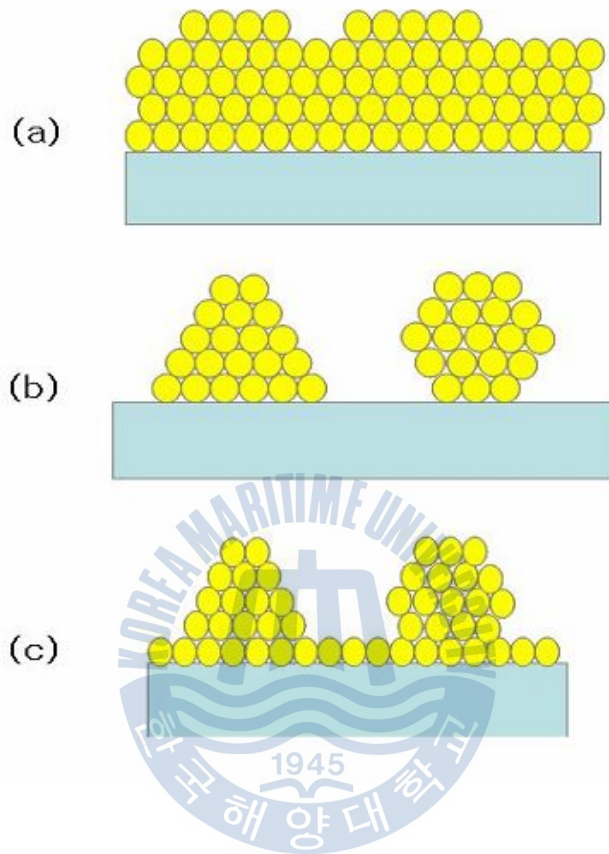


Fig.2.6 (a) two-dimensional monolayer growth, (b) three-dimensional island growth, (c) two dimensional growth of monolayer followed by nucleation and growth of three dimensional island

3. 실험 방법

3.1 IZO 타겟 제작

본 실험에서 사용한 타겟 제작 과정에 대한 개략도를 그림 3.1 에 도시하였다. 순수한 ZnO 타겟을 제작하고 동시에 IZO 타겟을 제작하였다. ZnO 에 첨가되는 불순물의 양은 at.%로 칭량하여 혼합하였다. 순도 99/99 %의 ZnO 분말 (미국, Aldrich Chemical Co.)에 In₂O₃ 분말 (미국, Aldrich Chemical Co.) 을 각각 0.3at.%, 1 at.%, 5 at.%, 10 at.%, 20 at.%, 50 at.% 로 첨가하여 타겟을 제작하였다.

칭량된 분말을 알루미나 볼과 함께 플라스틱 용기에 넣고 알코올을 같은 부피로 섞은 뒤 235rpm 으로 24 시간 동안 회전 볼밀 하였다. 회전 볼밀 후 분말 속에 포함된 알코올을 휘발시키기 위해 석고 위에서 6 시간 건조 후 전기로에서 16 시간 동안 건조시켰다. 건조된 분말을 알루미나 사발과 막대를 사용하여 고르게 분쇄한 뒤 플라스틱 용기에 넣어 다시 24 시간 동안 건식법으로 회전 볼밀 하였다. 분말을 성형하기 위해 PVA (Polyvinyl Alcohol) 용액을 결합제로 사용하여 Newton-Press 성형장치로 30 MPa 압력을 1 분간 인가하여 직경 2.54 cm (1 inch), 두께 0.5 cm 크기의 타겟을 제조하였다. 제작된 타겟을 정압 성형하기 위해 고무용기 안에 넣고 충분히 고무용기 내부의 진공을 유지시킨 후

정압 성형기에서 성형한 뒤 건조시켰다. 건조가 끝난 타겟을 소결하기 위하여 알루미나 도가니를 사용하였으며 전기로에서 600° C 에서 2 시간, 1200° C 에서 4 시간 동안 소결시켰다. 최종적으로 PLD 타겟으로 사용하기 위해 표면을 고르게 연마한 후 아세톤과 메틸알코올을 이용하여 초음파 세척을 하였다.



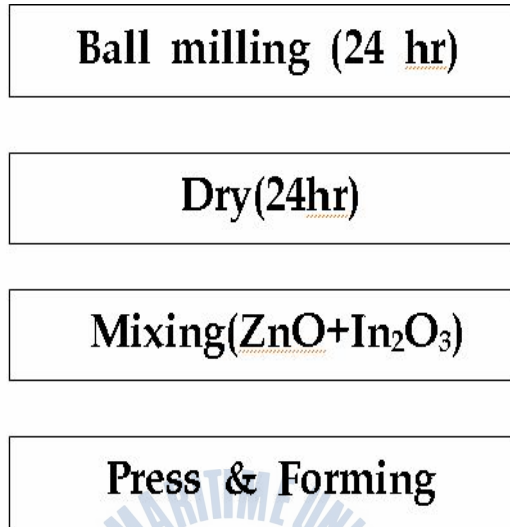
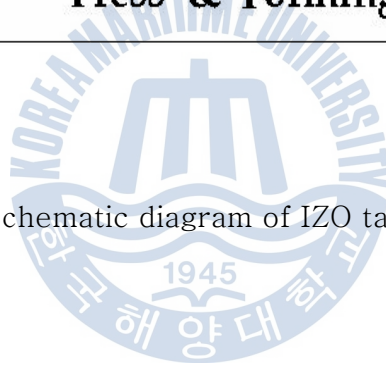


Fig. 3.1 Schematic diagram of IZO target fabrication



3.2 PLD(Pulsed Laser Deposition)실험 장치

본 실험에 사용된 Pulsed Laser Deposition (PLD)는 파장이 248 nm 인 KrF excimer 레이저, 진공장치, 가스 공급 장치, 반응용기로 이루어져 있으며, 그 개략도를 그림 3.2 에 나타내었다. 진공펌프는 저진공에서 로터리 펌프 (Rotary Pump, $\sim 1 \times 10^{-3}$ Torr)를, 중이나 고진공 유지에는 터보분자펌프 (Turbo Molecular Pump, TMP)를 사용하였다. 가스는 O₂ 를 사용하였으며, 가스의 공급량과 속도를 제어하기 위해 가스 유량제어 장치 (Mass Flow Controller, MFC)를 사용하였다. 그림 3.2 와 같이 기판은 위쪽 1 개를 장착 할 수 있으며, 타겟은 기판의 아래쪽에 4 개를 장착하여 동시에 멀티 타겟 사용이 가능하도록 제작되어 있다. 타겟의 크기는 1 inch (2.54 cm)이다. 타겟과 기판 사이의 거리는 4.5 cm 이다.

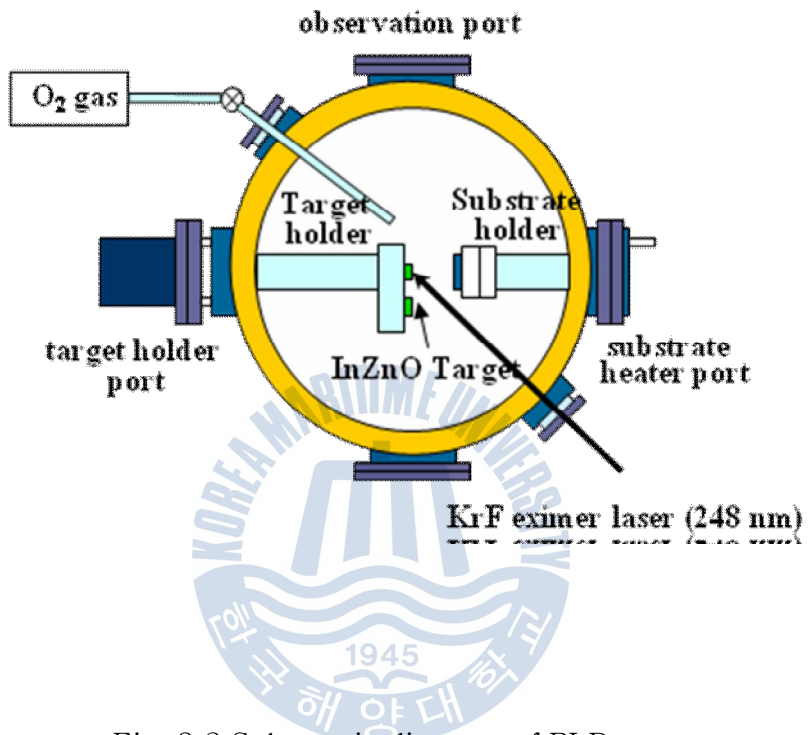


Fig. 3.2 Schematic diagram of PLD system

3.3 PLD 법을 이용한 ZnO,IZO 박막 증착

3.3.1 Si (111) 기판 위에서의 성장

본 실험에서는 Si (111) 기판 위에 PLD 법을 사용하여 ZnO 박막과 IZO (0.3 at.%, 1 at.%, 5 at.%, 10 at.%, 20 at.%, 50 at.%) 박막을 증착하였다. 박막을 증착하기 전 Si 기판 (1cm×1cm)을 아세톤과 메탄올에 각각 5 분 동안 초음파 세척을 시행 하였으며, 자연 산화막 (SiO₂)을 제거하기 위해 1 분 동안 불산 (HF)처리를 하였다. 이후 N₂ Gas 로 기판을 건조시켰다.

PLD 법은 한 펄스동안 기판에 도달하는 입자의 수가 대단히 많으므로 다른 증착법에 비해 매우 작은 크기의 클러스터로부터 빠르게 핵생성이 된다고 알려져 있다 [31]. 본 연구에 사용된 PLD 장치의 개략도를 그림 3.2 에 나타내었다. PLD 장치는 4 개의 멀티 타겟을 장착 가능하도록 제작되었으며, 타겟의 국부적인 용해를 방지하기 위해 타겟 회전이 가능하도록 설계되었다. 타겟과 기판사이의 거리는 4.5 cm 로 고정하였으며, 기판 홀더는 XYZ 3 axis 조절이 가능하다. 파장이 248 nm 인 KrF Excimer ($\tau = 25$)레이저를 사용하였으며, 레이저로부터 나온 빛을 렌즈로 focus 시켜 45° 각도로 챔버 내부에 조사하였다. 이때 타겟 표면에서 레이저 파워는 2.0 J/cm² 이며, 레이저 펄스주기는 5 Hz 이었다. 챔버 내부의 진공은 게 (Rotary Pump)와 TMP (Turbo

Molecular Pump)를 사용하여 초기 진공도를 5×10^{-6} Torr 이하의 진공으로 유지하였다. 이후 99.999%의 고순도 산소 가스를 27 sccm 유입시켜 성장압력을 130 mtorr 을 유지 하였으며, ZnO 와 IZO 박막은 600° C 에서 30 분 동안 성장되었다.



3.3.2 Glass 기판 위에서의 성장

기판 종류에 따른 우선성장성의 관계를 조사하기 위해 PLD 법으로 Corning Glass 기판 위에 ZnO 와 IZO (0.3 at.%, 1 at.%, 5 at.%, 10 at.%, 20 at.%, 50 at.%) 박막을 성장하였다. ZnO 와 IZO 박막을 성장하기 이전에, 유기물이나 오염을 제거하기 위해 기판을 아세톤, 알코올 그리고 초 순수 순으로 각 5 분간 초음파 세척을 하였다. 타겟과 기판 사이의 거리는 4.5 cm, 레이저 파워와 레이저 펄스 반복 주기는 각각 2 J/cm², 5 Hz 로 고정하였다. 증착 전 타겟 표면의 오염 제거하기 위해 5 분 동안 Cleaning 을 실시하였으며, 이후 상온에서 30 분 동안 ZnO 와 IZO 박막을 성장하였다



3.4 ZnO 와 IZO 박막의 특성 분석

성장된 ZnO 와 IZO 박막의 구조적 특성을 평가하기 위하여 X-선 회절 (X-ray diffraction: XRD, D/MAX 2100H, Rigaku)을 이용하였다. XRD 에 사용된 X-선 파장은 $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)이다. θ - 2θ 법으로 측정하였으며, 20° 에서 80° 범위에서 측정하였다. 그리고 박막의 표면형상을 관찰하기 위하여 탐침형 원자 현미경 (Atomic Force Microscopy: AFM, SPA-400, NITECH)을 사용하였다. 박막의 구조, 기판과 계면간의 미세구조를 분석하기 위하여 투과전자현미경 (Transmittance electron microscopy: TEM, JEOL JEM 2100F)을 이용하였다. 명시야상을 얻어 기판과 계면 사이의 구조를 분석하였다



4. 결과 및 고찰

4.1 EDS 측정 결과

표 4.1 은 5, 10, 20, 50 at.%의 IZO 박막 EDS 측정결과이다. EDS 측정을 통해 조성분석을 할 경우 측정이 가능한 검출범위가 제한되어 있기 때문에 1 at.% 이상의 시편들만 EDS 측정을 하였다. 타겟은 atomic %로 칩량 되어 제작되었다. 박막의 atomic 값은 5 at.%일 경우, In 이 2.61, Zn 가 47.53 으로 Zn 값의 5 % 인 ~2.3 에 거의 일치한다. 나머지 10, 20, 50 의 경우도 Zn 와 In 의 atomic 값이 거의 일치한다. 위 측정을 통해 0.3, 1 at.% 의 IZO 박막도 조성비가 일치할 것이라 판단한다.

Table 4.1 Composition of IZO films with In contents

Element (5at.% IZO)	At%	Element (10at.% IZO)	At%
O K	49.86	O K	51.78
In L	2.61	In L	4.57
Zn K	47.53	Zn K	43.65
Element (20at.% IZO)	At%	Element 505at.% IZO)	At%
O K	55.43	O K	53.12
In L	9.08	In L	22.87
Zn K	35.49	Zn K	24

4.2 XRD 측정 결과

그림 4.1 은 PLD 법을 이용하여 증착된 ZnO 박막과 IZO 박막의 θ - 2θ 법으로 주사된 XRD 패턴을 나타낸다. XRD 패턴에서 세로축은 In₂O₃ 와 관련된 제 2 상을 관찰하기 위해 로그 스케일(log scale)로 나타내었다. XRD 패턴으로부터 Indium 양이 20at.% 이상에서 Indium Oxide 와 관련된 피크가 관찰되었으며, 혼정된 Indium 양이 증가에 따른 우선방위성 변화가 관찰되었다.

2θ 값이 34.53° , 36.34° , 47.68° , 63.02° , 72.8° 은 각각 (002), (101), (102), (103), (004)에 해당한다. ZnO 경우 $2\theta = 34.5^\circ$ 에서 강한 회절 피크가 관찰되었다. 이 값은 육방정계 (Hexagonal) ZnO 결정구조의 (002)면에 의한 피크 값과 일치하는 값으로 Si (111) 기판 위에 c-축으로 우선성장 되었음을 나타낸다. 이러한 결과는 (002) 방향의 면이 다른 방향 면보다 표면자유에너지 (surface free energy)가 낮기 때문에 안정된 상태에서 박막이 성장될 경우, (002) 방향의 우선성장성을 가진다. 또한 Indium 이 1at.% 이하의 IZO 박막 경우, (002) 피크 강도가 ZnO 박막에 비해 감소하고 (101), (102)와 (103) 피크 가 나타나기 시작하였다. 이는 Indium 을 혼정 함으로써 다소 결정성이 저해되었으나 (002) 우선 방위성을 가지고 있음을 나타낸다. 그러나 1at.% 이상의 혼정에서 우선방위성의 변화가 관찰되었다.

Indium 이 5 에서 10at.% 인 IZO 박막의 경우, (100), (110) 피크(31.8° , 58.78°)가 나타났으며, (002) 피크의 강도가 급격하게 감소하여 (100), (110) 피크와 거의 비슷한 강도를 가진다. 이 결과는 우선 방위성이 (002)에서 Random 으로 변화되었음을 나타낸다. 또한 20 에서 50at.%의 IZO 박막의 경우 (002)피크 보다 (100) 피크 강도가 우세한 (100) 우선 방위성을 가진다. 위 결과들은, ZnO 내에 혼정된 Indium 양에 따라서 우선 방위성이 c-축에서 Random, 그리고 a-축으로 변화되었음을 의미한다. 그림 4.2 는 ZnO 박막과 IZO 박막의 (002)피크의 위치와 면간 거리, $d(002)$,를 나타낸다. ZnO ($2\theta = 34.5^\circ$) 박막과 비교하였을 때, 1 at.% 이하의 IZO 박막의 경우 (002) 피크위치의 이동 정도는 크지 않다. 그러나 1 at.% 이상의 Indium 이 혼정 된 IZO 박막의 경우 (002) 피크의 2θ 값이 각각 34.32° , 33.98° , 33.6° (5 at.%, 10 at.%, 20T.%)로 회절피크가 낮은 쪽으로 이동을 하였다. 또한 1 at.% 이상에서 면간 거리 $d(002)$ 값도 급격하게 증가하였다. 이와 유사한 결과가 Gupta [32]와 Morales [33]에 의해 보고되었다. Gupta 그룹은 PLD 법으로, Morales 그룹은 수열합성법 (hydrothermal procss) 으로 IZO 박막을 성장시켰다. 위의 두 그룹 모두 많은 양의 Indium 혼정은 결정성을 저해 한다고 보고하며, 이는 Zn^{2+} (0.74 Å)와 In^{3+} (0.84 Å) 치환 시 두 이온의 이온반경 차이에 의한 것으로 나타낸다. Zn^{2+} 이온에 비해 In^{3+} 이온의 이온반경이 더 크기

때문에 Zn 이온과의 치환 시 이온반경 차이에 의한 박막 내부의 잔류 Stress 가 존재하며 많은 양의 Indium 은 결정구조의 변형을 일으킨다. 본 연구결과에서도 위의 연구결과와 마찬가지로 1 at.% 이상의 많은 양의 Indium 은 결정구조의 변형을 일으킨 것으로 판단된다 [34].

기관에 따른 우선방위성 변화를 관찰하기 위해 IZO 박막을 PLD 법으로 Corning Glass 위에 증착하였으며, 이때 Indium 양을 위와 같이 달리하였다.

그림 4.3 은 Corning Glass 위에 증착된 ZnO 와 IZO 박막의 \square - $2\square$ 법으로 주사된 XRD 패턴이다. ZnO 박막의 경우, $2\square = 34.4^\circ$ 부근에서 (002) 피크가 관찰되었다. 이는 비정질의 유리기관 위에도 우수한 c-축 우선성장성을 가지는 것을 의미한다. 1 at.% 의 IZO 박막의 경우, (100)과 (101) 피크가 나타나며, (002) 피크와 비슷한 강도를 갖는다. 그러나 5 at.% 이상의 IZO 박막에서는 (002) 피크 보다 (100)가 우세한 a-축 우선성장성을 가지고 성장하였으며, 10 at.% 이상에서는 더 이상 (002) 피크는 관찰되지 않는다. 위 결과로부터, 우선방위성 변화는 성장 조건에 따라서 Si 과 유리 기관 위에 Indium 양은 다소 차이를 보이지만 ZnO 와 IZO 박막은 기관 종류와는 상관없이 c-축에서 Random 그리고 a-축으로 우선방위성이 변화하는 것을 알 수 있다.

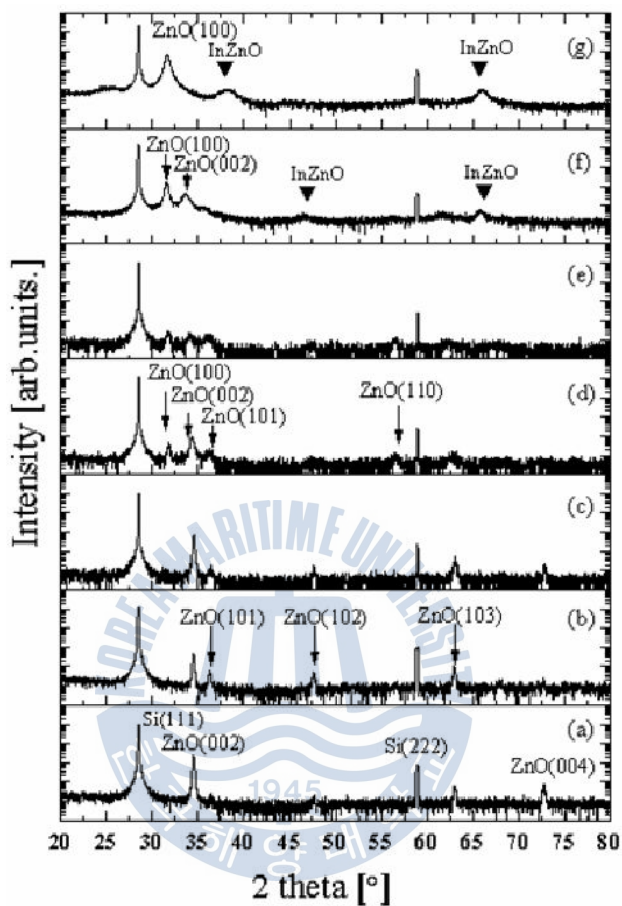


Fig. 4.1 XRD patterns of ZnO and IZO films for different In contents: (a) ZnO, (b) IZO (0.3 at.%) (c) IZO (1 at.%), (d) IZO (5 at.%), (e) IZO (10 at.%), (f) IZO (20 at.%), and (g) IZO (50 at.%)

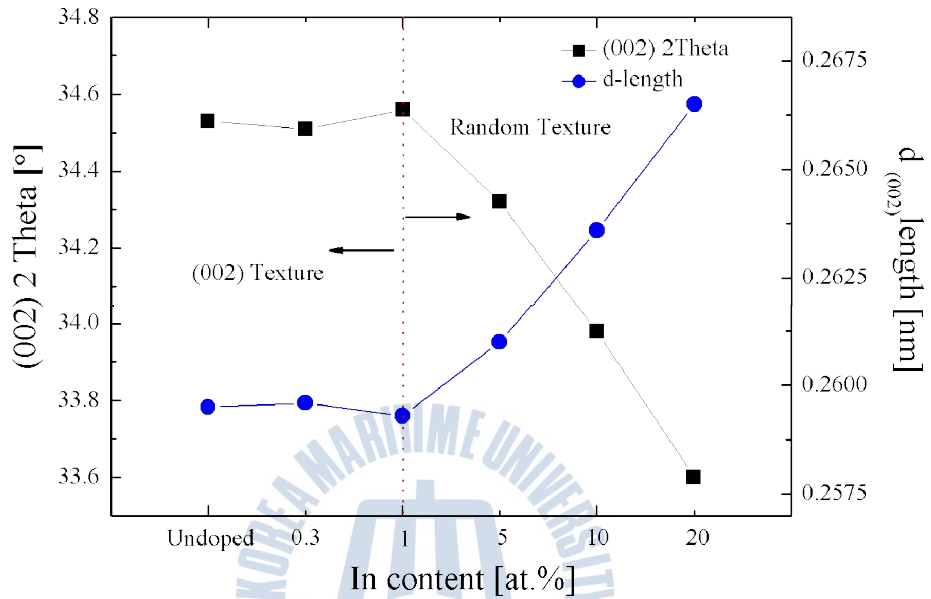


Fig. 4.2 Dependence of 2θ value and the $d_{(002)}$ length on In content for IZO films

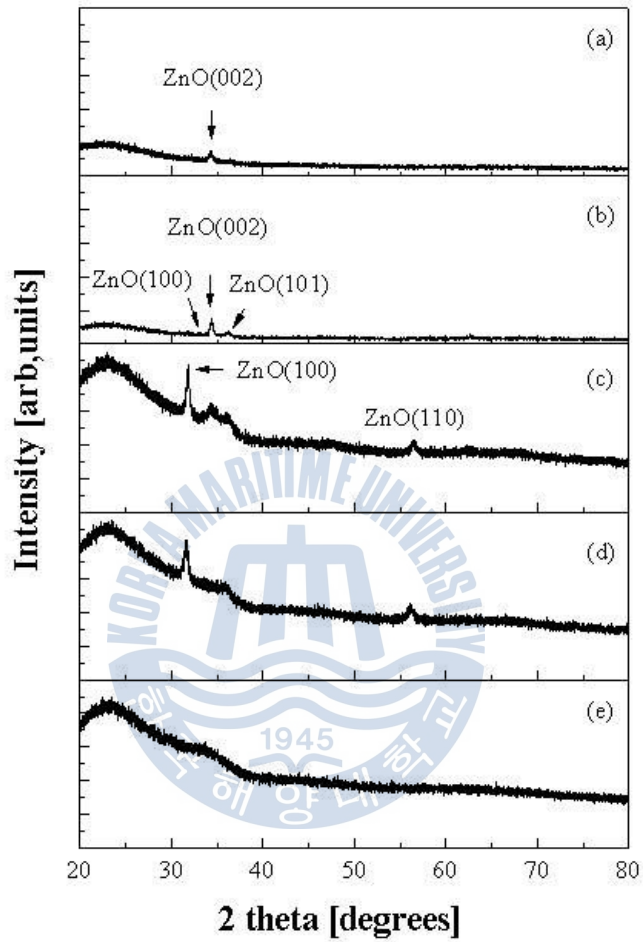


Fig. 4.3 XRD patterns of ZnO and IZO films on glass for different In contents: (a) ZnO (b) IZO (0.3 at.%) (c) IZO (1 at.%), (d) IZO (5 at.%), (e) IZO (10 at.%), (f) IZO (20 at.%), and (g) IZO (50 at.%)

4.3 AFM 측정 결과

AFM 측정을 통해 ZnO 와 IZO 박막의 표면형상을 관찰하였으며 Figure 4.3 에 나타내었다. AFM 상에서 ZnO 박막은 입계(Grain)가 불균일하게 성장되어 있으며, IZO 박막에 비해 입계 크기가 상대적으로 큰 것으로 보인다. 그러나 IZO 박막의 경우, 비교적 작은 사이즈의 입계들이 균일하고 조밀하게 성장되어있다. Figure 4.4 는 ZnO 와 IZO 박막의 AFM 측정을 통한 평균 입계 크기 (average grain size)와 제곱 평균 제곱근 (root mean square, RMS) 표면 거칠기를 나타내었다. ZnO 박막의 평균 입계크기와 표면 거칠기는 각각 236 nm 와 17.68 nm 이다. 그리고 IZO 박막의 평균 입계크기와 표면 거칠기는 각각 159 nm, 153 nm, 121 nm, 125 nm, 188 nm, 102.6 nm 와 12.2 nm, 3.98 nm, 3.49 nm, 2.47 nm, 5.5 nm, 3 nm (0.3 at.%, 1 at.%, 5 at.%, 10 at.%, 20 at.%, 50 at.%) 로 ZnO 박막에 비해 Indium 양이 증가 할수록 감소함을 보이고 있다. 그러나 20 at.%의 IZO 박막의 경우, 10 at.% IZO 박막에 비해 다소 증가하였다.

XRD 결과에서 Indium 양이 증감함에 따라 우선방위성이 c-축 (ZnO)에서 Random (5at.% IZO) 그리고 a-축 (20 at.% IZO)으로 변화함을 관찰하였다. AFM 결과 우선방위성이 c-축에서 Random 하게 변할수록 평균 입계크기와 표면 거칠기는 감소하며, a-축을 나타내는 20

at.% IZO 박막에서 다소 증가하였다가 50 at.% 에서는 감소하였다. 이는 위의 XRD 결과와 마찬가지로 박막의 우선방위성이 박막의 표면형상에도 영향을 미치는 것으로 판단된다.



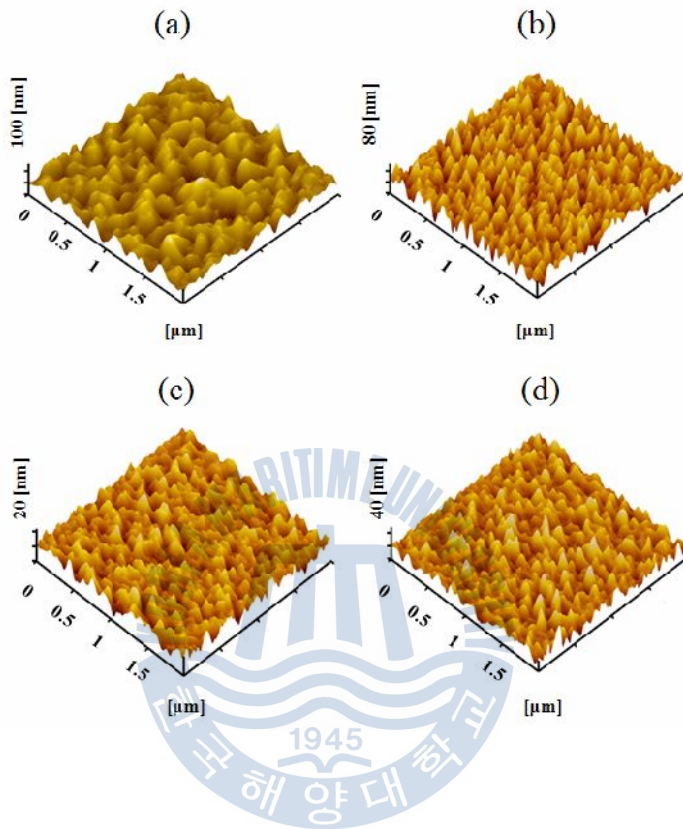


Fig. 4.4 3 AFM surface images of ZnO and IZO films:

(a) ZnO, (b) IZO (1 at.%), (c) IZO (10 at.%), and (d) IZO (20 at.%).

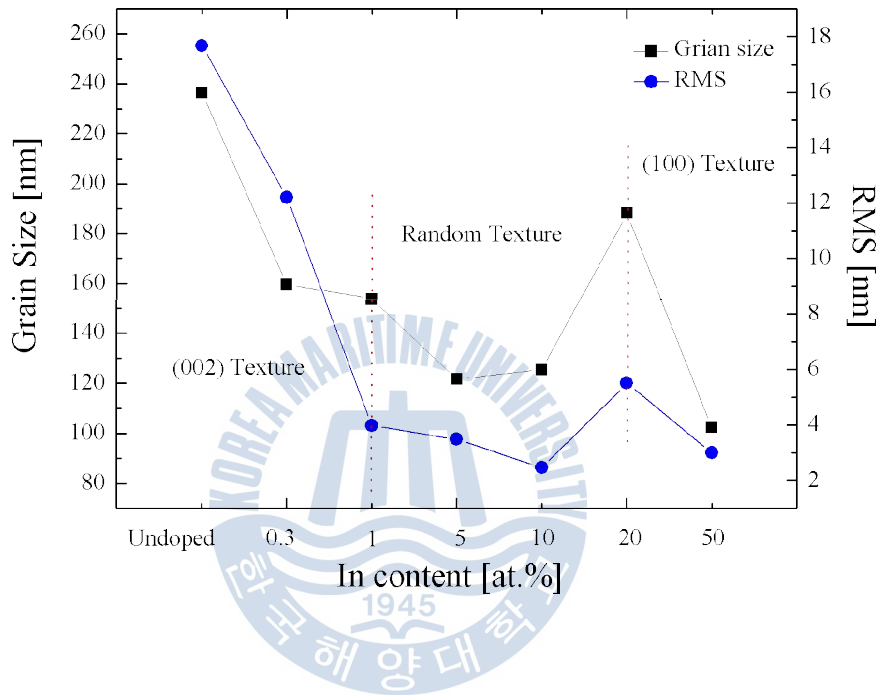


Fig. 4.5 Average grain size and surface roughness of ZnO and IZO films, as measured by AFM

4.4 TEM 측정 결과

(002)와 (110) 그리고 (100) 피크와 관련하여 미세구조 변화를 관찰하기 위해 TEM 을 측정하였다. c-축에서 Random 그리고 Random 에서 a 축으로 우선성장이 변화하였던 시편을 선택하여 측정하였다. 그림 4.6 은 ZnO 와 IZO (1, 5, 10, 20 at.%) 박막의 명시야상 TEM 의 단면 이미지와 Si(111) 기판과 ZnO 계면 사이를 측정한 선택회절패턴(selected area electron diffraction; SAD)을 나타낸다. 그림 4.6 (a)에서 ZnO 는 columnar structure 를 가진다. 이는 Siber 등 [35]에 의해 많이 보고된 현상으로 texture 되어 성장된 ZnO 박막에서 흔히 관찰되는 현상이다. TEM 단면이미지에서 columnar structure 은 100 에서 170 nm 정도의 다양한 크기를 가지는 column grain(white arrows)들로 구성되어 있으며, 기판표면에서부터 성장이 시작되었음을 알 수 있다. Diffraction patter 에서 관찰되는 크기가 다른 두 종류의 spot 중에서 작은 spot 은 Si 기판에서부터 형성된 것이고, 비교적 큰 spot 은 ZnO 로 부터 얻어진 것이다. Diffraction patter 으로부터 ZnO 는 (002) 방향의 우선성장성을 가지고 성장되었음을 알 수 있다. 그러나 두 종류의 spot 위치가 서로 일치하지 않음을 보이는데, 이는 ZnO 와 Si (111) 기판의 격자상수차이에 의해 나타나는 것으로 사료된다. 그러나 박막내의 Indium 양이 증가할수록

column 들의 grain 크기가 감소하였으며, 5 at.% 이상의 IZO 박막에서는 columnar structure 가 관찰되지 않는다. 1 at.% IZO 박막은 column 의 grain 크기는 대략 30 에서 60 nm 의 비교적 작은 grain 들로 조밀하게 구성되어있다. 또한 Diffraction pattern 에서 Indium 양이 증가할수록 spot 에서 arcs 모양으로 변화하였으며, ring pattern 형태의 pattern 이 형성된 것으로 보아 불균일 하거나 국부적인 다결정상이 형성된 것으로 판단된다. ZnO 박막과 IZO 박막은 동일한 조건 (산소유량, 온도, 증착 시간)에서 성장되었음에도 불구하고, Indium 양이 증가할수록 박막의 두께가 320 nm(ZnO)에서 대략 500 nm (50 at.% IZO) 까지 증가하였다. 이는 첨가된 Indium 에 의한 것으로 Indium 이 증착률을 증가시켰으며, 증착률 변화는 박막의 미세구조에 영향을 미치는 것으로 판단된다. Fujimura 그룹 [21]은 RF sputter 법을 사용하여 ZnO 증착하였으며, 산소 분압을 달리하여 증착률을 변화시켰다. 낮은 증착률(0.03 nm/sec)에서는 (0001)방향의 우선방위성을 가지는 ZnO 박막이 형성되었고, 반대로 높은 증착률(0.3 nm/sec)에서는 (10-10)면의 우선방위성을 가지는 박막이 형성되었다. 본 실험의 연구결과도 위와 비슷한 결과를 나타낸다. 이러한 우선방위성의 변화는 증착속도와 관련된 이온농도의 변화에 따른 것으로 판단되며, 다음과 같은 성장 메커니즘 변화를 생각하였다.

증착속도가 낮고 불순물 없는 안정된 상태 (equilibrium state)의 경우, 기판 표면 위의 초기 핵 성장 단계 (initial nucleation stage)에서 낮은 표면 이온농도 갖기 때문에 증착된 입자들이 표면에너지가 가장 낮은 (0001)면으로 재배열이 가능하다. 그렇기 때문에 기판 표면 위에 ZnO tetrahedral coordination 을 가지는 초기 핵이 성장되며, 성장 단계 (growth stage)에서 (0001)면을 따라 천천히 성장되어 c-축 우선방위와 columnar 구조를 가지는 박막이 형성된다. 하지만 불순물이 포함된 경우, 즉 비평형상태 (non-equilibrium state)에서는 빠른 증착속도를 가지며 높은 이온농도에 의해 기판 표면 위에서의 재배열이 쉽지 않다. 그렇기 때문에 초기 핵 성장 단계에서 tetrahedral coordination 을 형성하지 못하고 다양한 방위를 갖는 핵 들이 성장하게 된다. ‘survival fastest model’ 에 따르면, 이렇게 다양한 방위를 갖는 핵들은 성장단계에서 우세한 방위를 갖는 면으로 성장하려고 경쟁하게 되며, 결국 높은 표면에너지를 갖는 면에서 성장이 빨리 일어나 높은 표면에너지를 갖는 면이 방위가 된다 [36-38]. 본 연구도 마찬가지로 불순물의 Indium 영향으로 인해 다양한 방위를 갖는 핵들이 기판 표면 위에서 형성되었고 성장하려고 경쟁한 결과 우선방위성이 c-축에서 Random 으로 변화하였다. Random 에서 a-축으로 변화한 것은 초기 핵 성장 시 높은 이온농도로 인해 높은 표면에너지를 갖는 면에서 초기 핵 성장이 이루어졌다고 판단된다. 그렇기 때문에 성장단계에서 초기에

성장된 핵을 따라 기판에 평행하게 성장되었다. Fujimura 그룹 []의 계산 결과에 의하면 (0001), (11-20), (10-10) 면의 표면에너지는 1.6 J/m^2 , 2.0 J/m^2 , 3.4 J/m^2 이다. 요약하자면, 초기 핵 생성단계에서의 핵 방위와 표면에너지에 의한 영향이 박막의 우선방위와 미세구조에 영향을 미치며, 이것은 결국 첨가 된 Indium 에 의해 영향 받는다. 그림 4.7 은 Fujimura 그룹에서 보고된 self-texture 메커니즘을 나타낸 그림이다.



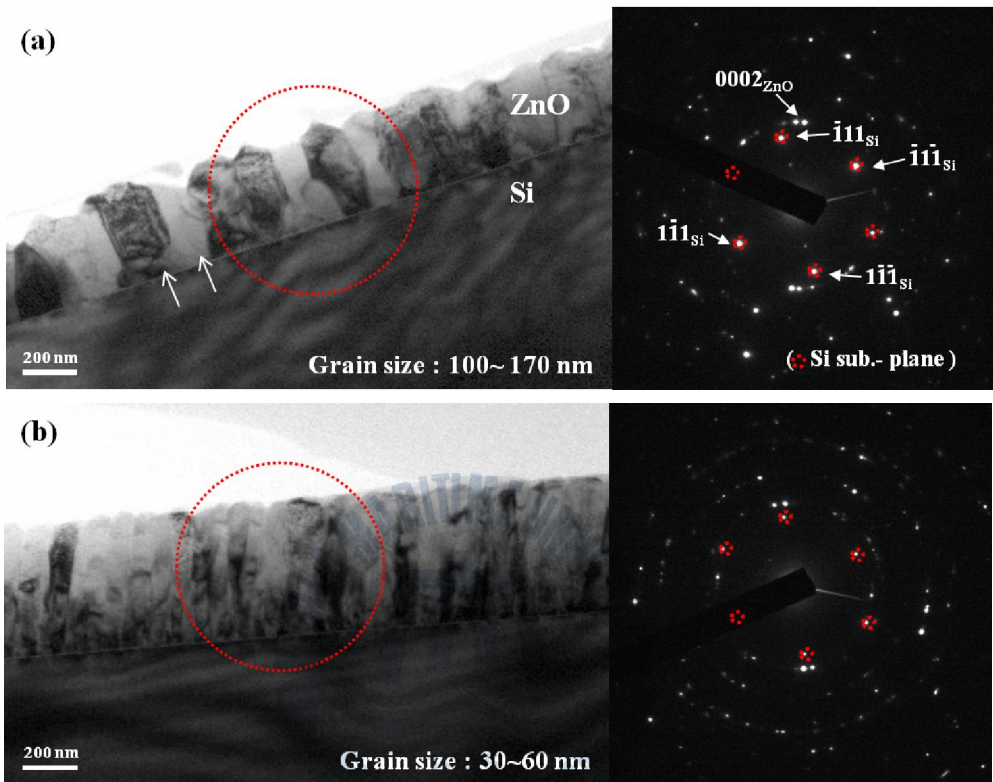


Fig. 4.6 Cross-sectional bright-field TEM images and corresponding selected-area electron diffraction (SAD) patterns obtained near the ZnO/Si (111) interface of ZnO and IZO films:

(a) ZnO, (b) IZO (1 at.%), (c) IZO (5 at.%), and (d) IZO (20 at.%).

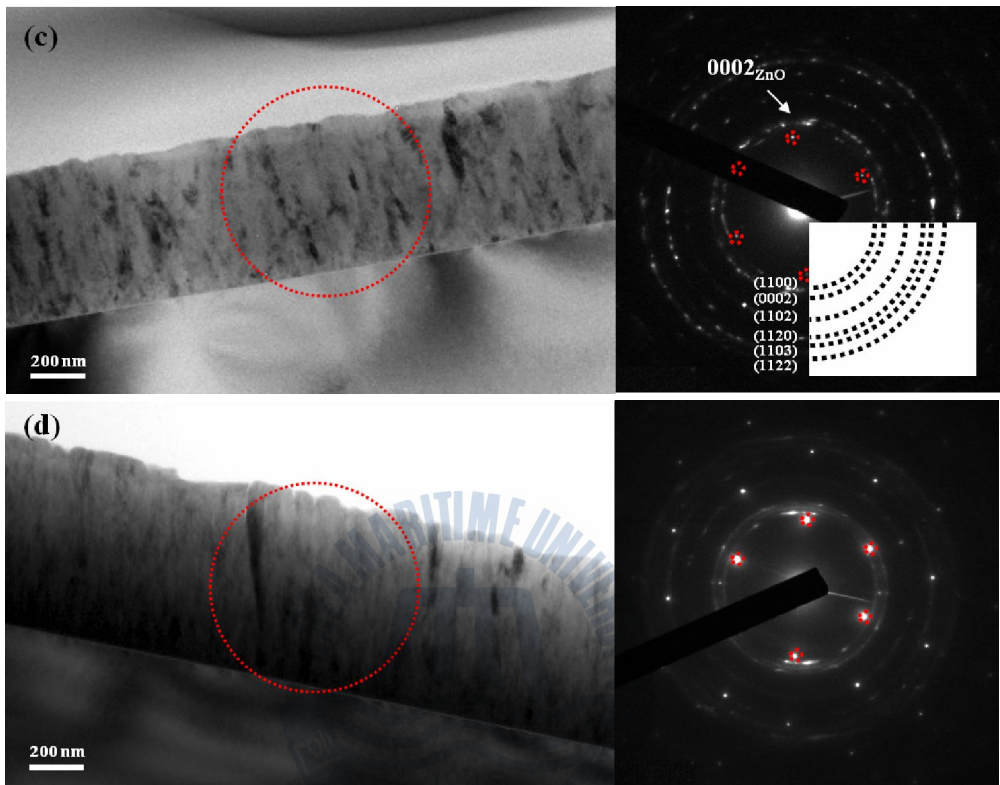


Fig. 4.6 Cross-sectional bright-field TEM images and corresponding selected-area electron diffraction (SAED) patterns obtained near the ZnO/Si (111) interface of ZnO and IZO films:

(a) ZnO, (b) IZO (1 at.%), (c) IZO (5 at.%), and (d) IZO (20 at.%).

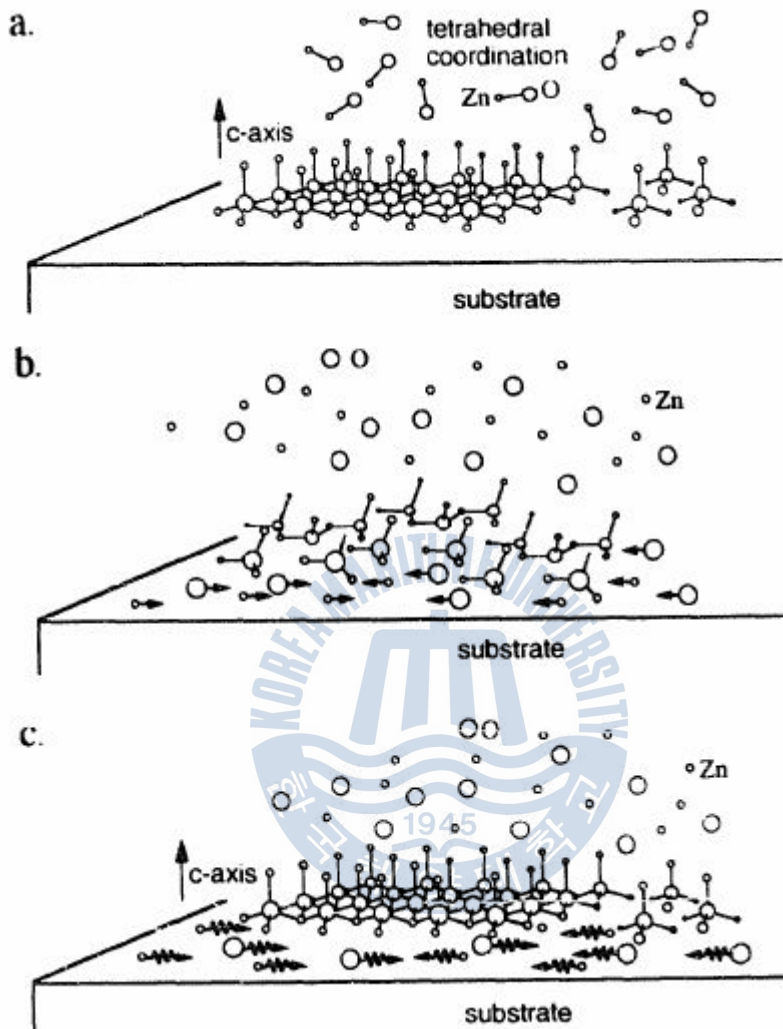


Fig. 4.6 Schematic representation of self-texture control: (a) (0001) texture, (b) (11-20) texture and (c) activation at the surface [22]

5. 결론

In 첨가에 따른 IZO 박막의 우선방위성의 변화를 조사하였으며, 특히 IZO 박막의 미세구조와 우선방위성 변화에 대해 분석하였다. PLD 법을 사용하여 ZnO 와 IZO 박막을 증착하였다. EDS 측정을 통해 박막의 조성비를 확인하였고, XRD, AFM, TEM 측정을 통해 박막의 미세구조변화를 분석하였다.

1. Indium 양에 따른 박막의 우선방위성 변화를 알아보았다. ZnO 경우, c-축 우선 성장하였으나, Indium 양이 증가할수록 c-축에서 Random(1 at.%이상) 하게 변화하였으며, 이후 Random 에서 a-축 (20 at.%이상)으로 변화하였다. 이러한 변화는 기판의 종류와 상관없이 같은 특성을 나타내었다.

2. Indium 양에 따른 박막의 표면 변화를 알아보았다. 박막내의 Indium 양이 증가 할수록 박막 표면의 입계들이 조밀하게 구성되었으며, 입계 크기와 표면 거칠기가 감소하였다. 그러나 a-축 우선성장을 보이는 20 at.% IZO 박막은 입계 크기와 표면 거칠기가 다소 증가하였다. 이는 기판 표면 위에서 핵이 성장되는 부분을 고려하였을 때, 핵 성장 메커니즘 변화가 박막 표면의 입계크기와 표면거칠기를 증가시켰을 것이라고 추측한다.

3. 우선방위성과 박막의 미세구조 변화를 알아보았다. ZnO 경우, 주상결정 구조를 가진다. 그러나 박막내의 Indium 양이 증가할수록 주상결정의 크기가 작아지고 조밀하게 구성되었으며, 5 at.% 이상의 IZO 박막에서는 주상결정구조를 관찰할 수 없었다. 또한 박막내의 Indium 양이 증가할수록 박막의 성장률이 증가되었다. 이러한 결과를 바탕으로 박막내의 Indium 은 핵 성장을 촉진시키는 역할을 한다. ZnO 경우, 낮은 성장률로 낮은 표면에너지 면에서 안정되게 성장하여 (002) 방향으로 우선 성장하였다. 비교적 빠른 성장률을 보이는 IZO 박막의 경우, 높은 표면에너지를 가지는 (100) 면으로 성장되었다.

위 결과를 바탕으로 박막내의 Indium 은 박막의 초기 핵 성장 변화를 일으키며, 이는 우선성장의 변화를 가져오는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. D.C. Look, *Mater.Sci. Eng.*, **B 80**, 383 (2001).
2. D.K. Hwang, S.H. Kang, J.H. Lim, E.J. Yang, J.Y. Oh, J.H. Yang and S.J. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 2222101, (2005)
3. R.W. Chuang, R.X. Wu, L.W. Lai and C.T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 231113 (2007).
4. R. Groth and E. Kauer, *Philips Tech. Rev.*, **26**, 105 (1995)
5. R. Groth, *Phys. State. Sol.*, **14**, 69 (1996)
6. G. A. Hirata, J. Mckittrick, J. Siqueiros, O. A. Lopez, T. Cheeks, O. Contreras and J. Y. Yi, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**, 791 (1996)
7. T. Sasabayashi, N. Ito, E. Nishimura, M. Kon, P. K. Song, K. Utsumi, A. Kaijo and Y. Shigesato, *Thin Solid Films*, **486**, 219 (2003)
8. T. Moriga, M. Mikawa, Y. Sasakibara, Y. Misaki, K. I. Murai, I. Nakabayashi, K. Tominaga, and J. B. Metson, *Thin Solid Films*, **486**, 53 (2005)
9. F. K. Shan and Y. S Yu, *J. European Ceram. Soc.*, **24**, 1869 (2004)
10. J. Hu and R. G. Gordon, *J. Appl. Phys.*, **71**, 880 (1992)
11. B. J. Jin, S. Im and S. Y. Lee, *Thin Solid Films*, **366**, 107 (2000)
12. K.H. Kim, K. C. Park and D. Y. Ma, *J. Appl. Phys*, **81**, 7764 (1997)
13. Z. Z. Ye, J. G. Lu, a_ Y. Z. Zhang, Y. J. Zeng, L. L. Chen, F. Zhuge, G. D. Yuan, H. P. He, L. P. Zhu, J. Y. Huang, and B. H. Zhao, *Appl.Phys.Lett.*, **91**, 113503 (2007).

14. F.K. Shan, B.C. Shin, S.W. Jang and Y.S. Yu, *J.Euro.Cera. Soci.*, **24**, 1015 (2004)
15. Myong S Y, Baik S J, Lee C H, Cho W Y and Lim K S , *Japan. J. Appl. Phys., Part 2*, **36** (1997)
16. T.Hada, K.Wasa and S.Hayakawa, *Thin Solid Films* **7**, 135 (1971)
17. R.J.Hong and X.Jiang, *Appl. Phys. A*, **84** , 161 (2006)
18. X.Jiang, C.L.Jia and R.J.Hong *J.Cryst.Growth* **289**, 464 (2006)
19. Y.Morinaga, K.Sakuragi, N.Fujimura and T.Ito, *J. Cryst. Growth* , **174** , 691 (1997)
20. V.Khranovskyy, U.Grossner, O.Nilsen, V.Lazorenko, G.V.Laskarev, B.G.Svensson and R.Yakimova, *Thin Solid Films*, **515**, 472 (2006)
21. Y.E.Lee, J.B.Lee, Y.J.Kim, H.K.Yang, J.C.Park and H.J.Kim, *J.Vac.Technol. A* **14**, 1943 (1996)
22. N.Fujimura, T.Nishihara, S.Goto, J.Xu and T.Ito, *J. Cryst. Growth* **130**, 269 (1993)
23. U. Ozgur, Ya, I, Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho and H. Morkoc , *J.App. Phys. Revi.*, **98**, 041301 (2005)
24. J. S. Kang, H. S. Kang, S. S. Pang, E. S. Shim and S. Y. Lee, *Thin Solid Films*, **443** , 5 (2003)
25. S. S. Kim and B. T. Lee, *Thin Solid Films*, **446**, 307 (2004)
26. F. K. Shan, G. X. Liu, W. J. Lee and B. C. Shin, *J. Korean, Phys. Soc.*, **50**, 626 (2007)
- 27 Suzuki A, Matsushita T, Wada N, Sakamoto Y and Okuda M, *Japan. J. Appl. Phys.*, **35**, L56 (1996)

28. B. M. Ataev, A. M. Bagamadova, A. M. Djabrailov, V. V. Mamedo, and R. A. Rabadanov, *Thin Solid Films*, **260**, 19 (1995)
29. T. Yamada, K. Ikeda, S. Kishimoto, H. Makino and T. Yamamoto, *Surface and Coatings*, **7**, 4004 (2006)
30. D. K. Murti, *J. Mat. Sci.*, **24**, 4375 (1989)
31. S.M.Kim, Ph. M. Thesis, *Yunase Univ.* (2003)
32. R.K. Gupta, K. Ghosh, R. Patel, S.R. Mishra and P.K. Kahol, *J. Cryst. Growth*, **310**, 3019 (2008)
33. A.E. Morales, M.H. Zaldivar and U. Pal, *Opt. Mater.*, **29**, 100 (2006).
34. B. Joseph, P.K. Manoj, V.K. Vaidyan, *Bull. Mater. Sci.*, **128**, 487 (2005)
35. I. Sieber, N. Wanderka, I. Urban, I. Dorfel, E. Schierhorn, F. Fenske and W. Fuhs, *Thin Solid Films*, **330**, 108 (1998)
36. Y. Kajikawa, *J. Cryst. Growth*, **289**, 387 (2006)
37. X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, X. Zhang, C. Cheng and H. Ma, *J. Cryst. Growth*, **274**, 474 (2005)
38. C.V. Thompson, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **30**, 159 (2000)