(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
C23C 14/35 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0024095
(43) 공개일자 2007년03월02일

(21) 출원번호 10-2005-0078646
(22) 출원일자 2005년08월26일
심사청구일자 2005년08월26일

(71) 출원인 인하대학교 산학협력단
인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자 이종무
경기 고양시 일산구 일산4동 밤가시마을 912-303
임근빈
전북 전주시 완산구 원당동 948

(74) 대리인 이원희

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 마그네트론 코스퍼터링법을 이용한 금속이 도핑된 Z n O박막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 마그네트론 코스퍼터링법을 이용한 금속이 도핑된 ZnO 박막의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 마그네트론 코스퍼터링법을 이용하여 금속을 도핑시켜 ZnO 박막을 제조하는 공정에 있어서, RF 전력비(R)를 조절함으로써 ZnO 박막 내의 금속 함량을 제어하여 결정성, 광학적 특성, 전기적 특성, 투과도 등이 향상된 ZnO 박막의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 의하면 결정성 및 표면 형상이 우수하고, 전기 전도성과 같은 전기적 특성이 향상된 ZnO 박막을 제조할 수 있다. 그 결과, 다양한 응용성으로 주목받고 있는 ZnO 박막의 응용 분야에서 그 적용 가능성을 높일 것으로 기대된다. 특히, 디스플레이 장치 분야에서 투명전극용 또는 윈도우용 재료로써 사용되고 있는 종래의 ITO를 대체함으로써, 고가의 디스플레이 장치 등의 가격을 하락시킬 수 있을 것으로 기대된다.

대표도

도 4

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 수학식 1로 표현되는 RF 전력비가 0.5 내지 1.5가 되도록 마그네트론 코스퍼터링법을 이용하여 금속이 도핑된 ZnO 박막을 기판 위에 증착하는 단계; 및

상기 금속이 도핑된 ZnO 박막을 후열처리하는 단계를 포함하는 마그네트론 스퍼터링법을 이용한 금속이 도핑된 ZnO 박막의 제조방법.

<수학식 1>

R = [금속이 도핑된 ZnO 타겟에 대한 RF 전력]/[도핑되지 않은 ZnO 타겟에 대한 RF 전력]

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 R값은 0.9 내지 1.1인 것을 특징으로 하는 마그네트론 코스퍼터링법을 이용한 금속이 도핑된 ZnO 박막의 제조방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 금속이 도핑된 ZnO 박막을 기판 위에 증착하는 단계는 금속 원소가 도핑된 ZnO 타겟 및 도핑되지 않은 ZnO 타겟에 마그네트론 코스퍼터링법을 이용하는 단계를 포함하는 마그네트론 스퍼터링법을 이용한 금속이 도핑된 ZnO 박막의 제조방법.

청구항 4.

제1항 내지 제4항에 있어서, 상기 금속은 B, Al, Ga 또는 In 가운데 어느 하나인 것을 특징으로 하는 마그네트론 코스퍼터링법을 이용한 금속이 도핑된 ZnO 박막의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 마그네트론 코스퍼터링법을 이용하여 금속이 도핑된 ZnO 박막을 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 일정 R값(RF 전력비)에서 마그네트론 코스퍼터링법을 이용하여 금속이 도핑된 ZnO 박막을 기판 위에 증착하는 단계(단계 1) 및 상기 금속이 도핑된 ZnO 박막을 후열처리하는 단계(단계 2)를 포함하는 마그네트론 코스퍼터링법을 이용하여 금속이 도핑된 ZnO 박막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

최근, Ⅲ 내지 Ⅴ족 또는 Ⅱ 내지 Ⅳ족의 화합물 반도체에 대하여 광소재로 활용하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. Ⅲ 내지 Ⅴ족 화합물 반도체 가운데 특히 질화갈륨(GaN) 계열의 연구가 많이 이루어져 있고, Ⅱ 내지 Ⅳ족 화합물 반도체에서는 GaN과 유사한 특성을 갖는 산화아연(ZnO)에 관한 연구가 많이 이루어져 왔다. 즉, ZnO는 GaN과 동일한 우르짜이트(Wurtzeit) 결정 구조를 가질 뿐만 아니라, 격자 부정합도가 2.2% 정도에 불과하다는 특성을 이용하여 GaN 박막 성장과정에서 사파이어 기판과의 큰 격자 부정합도(16.7%)로 인한 계면에서의 결함 밀도를 줄이려는 목적으로 ZnO를 버퍼층으로 사용하는 연구가 주로 진행되어 왔다. 그러나, ZnO는 상온에서 3.3 eV의 넓은 밴드 갭의 직접 천이형 에너지 밴드갭을 가지고 있어 기존의 자외선/청색 발광 다이오드(LDE) 및 레이저 다이오드(LD) 소자의 재료인 GaN과 유사한 광학적 특성을 가지고 있다. 특히, 상온에서 GaN의 3배나 되는 여기 구속 에너지(exciton binding energy, 약 60 meV)를 갖는 바, 고효율의 발광이 가능하고, 레이저 펌핑에 의한 자발적 발광(stimulated spontaneous emission)시 문턱에너지가 매우 낮다는 좋은 특성을 가지고 있는 것으로 보고되어 있다. 이외에도 ZnO는 음향 광학 소자, 강유전체 메모리, 태양전지, 평면 패널 표시창의 투명 전극, 광(廣)밴드갭 고출력 소자, 가스 센서 등 다양한 응용 분야에 적용될 수 있어 큰 주목을 받고 있다.

디스플레이 장치의 발전으로 인해 ZnO 박막의 다양한 응용분야 가운데 최근 주목을 받고 있는 분야는 종래의 인듐-주석 산화물(Indium-Tin Oxide, ITO)로 이루어진 투명전극을 대체하기 위한 투명 전도성 박막으로서의 응용 분야이다.

투명 전도성 박막은 현재 매우 빠른 속도로 발전하고 있는 디스플레이 장치, 예를 들면, 액정디스플레이(Liquid Crystal Display), 플라즈마 디스플레이 패널(Plasma Display Pannel), 유기 ELD(organic electro luminescence display) 등과 그 외 태양전지, 전자파 차폐막 등 그 용도가 매우 다양하다.

상기의 ITO는 투명 전도성 박막으로서 거의 모든 용도에서 사용되고 있는 박막 물질이다. ITO는 In_2O_3 : SnO_2의 비율이 90:10 ~ 95:5의 비율로 Sn이 도핑된 In_2O_3로 표시되는 산화물이다. ITO 박막은 우수한 전기적 비저항 및 높은 투과도로 인해 이를 대체할 물질이 없을 정도로 독보적인 위치를 점유하여 왔다. 그러나, 이러한 ITO 투명 전도성 박막은 원료 물질인 인듐이 매우 고가여서 제조 단가가 높을 뿐만 아니라 그 매장량도 한정되어 있다는 점, 플라즈마에 노출되는 경우 열화로 인한 특성 변화가 오랫동안 문제점으로 지적되어 오고 있는 실정이다.

이에 반하여, ZnO계 박막은 적외선 및 가시광선 영역에서의 투과성 및 전기 전도성과 플라즈마에 대한 내구성이 우수하며, 낮은 온도에서 공정이 가능하고 원료 가격이 저렴하여 ITO 투명 전도성 박막을 대체할 수 있는 물질로서 각광을 받아 왔다.

이러한 ZnO 박막을 성장시키는 방법으로는 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition), 금속 유기 화학 기상 증착법(Metal Organic Chemical Vapor Deposition), 분자선 적층법(Molecular Beam Epitaxy), 금소 유기 분자선 적층법(Metal Organic Molecular Beam Epitaxy), 펄스 레이저 증착법(Pulsed Laser Deposition), 원자층 증착법(ALD), 스퍼터링법(Sputtering), RF 마그네트론 스퍼터링법(RF Magnetron Sputtering) 등과 같은 여러가지 증착 방법이 보고되어 있다.

이들 가운데 스퍼터링법이 쉽게 고품위의 박막을 얻을 수 있기 때문에 많이 사용된다. 스퍼터링법은 웨이퍼에 금속 박막과 절연체를 적층하는 방법이다. 스퍼터링의 원리는 강철공을 콘크리트벽에 던지는 것과 같은 물리적인 공정이다. 충돌한 공은 콘크리트와 같은 화학적, 물리적 특성을 갖는 조각을 떼어낸다. 이 과정이 되풀이되면 충돌지점 부근은 콘크리트 조각으로 덮이게 된다. 스퍼터링에서 '강철공'은 이온화된 아르곤 원자이고, '콘크리트벽'은 스퍼터링되는 물질 판으로 타겟이라고 한다. 스퍼터링 공정을 진공실에서 수행된다. 스퍼터링되는 물질의 타겟과 웨이퍼가 위치된 반응실로 이온화된 아르곤이 주입된다. 타겟은 양성으로 충진된 아르곤에 비해 음성 전하를 띠고 있다. 따라서, 아르곤 원자는 가속되며 이온 주입과는 달리 스퍼터링에서는 아르곤 원자가 타겟에 박히지 않는다. 대신 강철동과 같이 충동하여 타겟을 약간 떼어낸다. 반응실은 진공이므로 떨어져나온 물질은 웨이퍼를 포함하여 반응실 도처에 적층되는 것이다.

이러한 스퍼터링법 중 마그네트론 스퍼터링은 반도체를 적층하는 방법으로서, 상기 장비는 타겟 후방 또는 측면에 자석을 설치하여 반응실 내에서 방사를 일으키는 전자 및 타겟을 가열하는 전자들을 제거한다. 상기 자석은 배회하는 전자를 포획하여 타겟 근처에 가두어 놓는다. 이때 이온 전류는 보통 다이오드 스퍼터 장치보다 열 배 정도 높기 때문에, 더 낮은 압력에서 더 빠르게 금속 막을 적층할 수 있다.

투명 전도성 박막으로서 ZnO계 박막은 불순물이 첨가되지 않은 ZnO계 박막의 경우 대기 중에 장시간 노출되는 경우 산소의 영향으로 Zn과 O의 정량비가 변함에 따라 전기적 성질의 변화가 발생하고, 고온 분위기에서 안정하지 못한 단점이 있었다. 따라서, 이의 문제점을 보완하기 위해 연구자들은 Al, In, Ga, B 등의 금속이 불순물로서 도핑된 ZnO 박막을 투명 전도성 박막으로 이용하려는 연구를 수행해 왔다(M. Hiramatsu, K. Imaeda, N. Horio, and T. Goto, J. Vac. Sci. Technol. A, 16, 2, 669(1998); M. Chen, Z. L. Pei, C. Sun, J. Gong, R. F. Huang, and L. S. Wen, Material Science and Engineering B, 85, 2/3, 212(2001)). 그러나, 이러한 금속 도핑으로 ZnO 박막을 평판 디스플레이 패널의 투명 전극에 이용하기 위한 필수 요건 중의 하나인 전기 전도도는 쉽게 향상시킬 수 있으나, 우수한 투과도에 대한 요구는 만족시킬 수 없었다.

이에, 본 발명자들은 마그네트론 코스퍼터링법을 이용하여 금속이 도핑된 ZnO 박막을 제조함에 있어서, 상기 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성이 R값(RF 전력비)에 의존하는 것을 알아내고, 이후 계속적인 연구를 통해 구조적, 전기적, 광학적 특성이 우수한 ZnO계 투명 전도성 박막의 제조를 위한 최적 조건을 밝힘으로써 본 발명을 완성하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 마그네트론 코스퍼터링법을 이용하여 금속이 도핑된 결정성, 표면 형상, 전기적 특성, 투과도 등이 향상된 ZnO 박막의 제조방법을 제공하는 데 있다.

발명의 구성

상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 수학식 1로 표현되는 RF 전력비(R)가 0.5 내지 1.5가 되도록 마그네트론 코스퍼터링법을 이용하여 금속이 도핑된 ZnO 박막을 기판 위에 증착하는 단계(단계 1) 및 상기 금속이 도핑된 ZnO 박막을 후열처리하는 단계(단계 2)를 포함하는 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 금속이 도핑된 ZnO 박막을 제조하는 방법을 제공한다.

본 발명에 있어서 상기 RF 전력비(radio frequency power ratio; R)는 하기 수학식 1로 표현되는 값을 의미한다.

$$R = [\text{금속이 도핑된 ZnO 타겟에 대한 RF 전력}]/[\text{도핑되지 않은 ZnO 타겟에 대한 RF 전력}]$$

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명의 일실시형태에 있어서, 단계 1에서는 마그네트론 코스퍼터링법에 의해 금속이 도핑된 ZnO 박막을 증착시킨다. 구체적으로, 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 금속이 도핑된 ZnO 타겟 및 금속이 도핑되지 않은 ZnO 타겟을 코스퍼터링시켜 유리기판 위에 금속이 도핑된 ZnO 박막을 증착시킨다. 이때, 초기 압력은 로터리와 터보 분자 펌프를 이용하여 10^{-6} torr로 충분히 낮춘다. ZnO 박막 증착은 약 0.04~0.06 torr의 공정압력에서 수행하는 것이 바람직하며, 기판온도는 190~210 ℃에서 수행하는 것이 바람직하다. 균일한 ZnO 박막을 형성시키기 위해 기판을 회전하는 것이 바람직하다. R값은 금속이 도핑되지 않은 ZnO 타겟에 대한 RF 전력은 고정하고, 금속이 도핑된 ZnO 타겟에 대한 RF 전력을 변화시켜 가면서 조절할 수 있다.

상기 단계 1의 R값의 범위는 0.5~1.5의 범위 내로 조절하는 것이 바람직하고, 0.8~1.2의 범위가 더욱 바람직하고, 0.9~1.1의 범위가 가장 바람직하다. R값이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 결정성, 표면 형상, 전기 전도성, 투과도 등의 구조적, 전기적, 광학적 특성이 우수한 금속이 도핑된 ZnO 박막을 얻을 수 없다.

본 발명의 일실시형태에 따른 상기 단계 1에 있어서, ZnO 박막에 도핑되는 금속은 Al, Ga, In, B와 같은 3족 원소 가운데 어느 하나인 것이 바람직하다. 도핑되지 않은 ZnO 박막은 n형 반도체임에도 불구하고 전기 전도도가 좋지 못한데, 상기 금속 원소들을 도핑함으로써 전기적 특성을 개선할 수 있다.

이후, 단계 2에서는 산소분위기 하에서 후열처리를 수행한다. 상기 열처리를 통하여 단계 1에서 증착된 ZnO 박막을 c-축 방향으로 성장시킨 다결정질 박막을 얻을 수 있으며, 본 단계에 의해 결정성을 더욱 향상시킬 수 있다. 상기 열처리는 약 550~650 ℃에서 수행하는 것이 바람직하다. 상기 범위 미만인 경우, ZnO 박막의 바람직한 결정성을 확보할 수 없다. 한편, 상기 범위를 초과하는 경우에는 비저항의 증가로 인해 ZnO 박막의 전기적 특성이 감소하게 된다.

이하, 본 발명을 도면을 참조하여 더욱 상세히 설명한다.

도 1a는 본 발명의 일실시형태에 따른 R값을 달리하여 마그네트론 코스퍼터링법으로 증착된 Al이 도핑된 ZnO 박막의 XRD 스펙트럼을 나타내고, 도 1b는 상기 Al이 도핑된 ZnO 박막의 (002) 피크에 대한 반가폭을 나타내고 있다.

일반적으로, XRD 스펙트럼으로부터는 단결정 또는 다결정을 판단할 수 있다. 또한, 통상 스퍼터링법으로 증착된 금속이 도핑된 ZnO 박막은 다결정성을 띠며, XRD 스펙트럼의 피크로부터 결정 성장된 박막의 배향성을 판단할 수 있다(X. Jiang, C. L Jia, B. Szyszka, Appl. Phys. Lett. 80, 3090(2002)). 또한, 피크의 강도는 박막의 결정성에 대한 정보를 제공하는 바, 그 강도가 클수록 박막의 결정성이 증가함을 의미한다. 이러한 관점에서, 본 발명의 일실시형태에 따른 R값은 0.5 이상 1.5 이하가 바람직하고, 0.9 이상 1.1 이하가 더욱 바람직하다. R값이 0.5에 미치지 못하거나 1.5를 초과하는 경우에는 (002) 피크의 강도가 저하되기 때문에 ZnO 박막의 결정성이 감소한다.

도 1b에 나타낸 (002) 피크의 반가폭(full width at half maximum, FWHM)은 박막의 결정성 평가 방법의 하나로서, 반가폭이 작을수록 결정성이 우수함을 의미한다. 결정성이 우수한 ZnO 박막의 제조라는 관점에서, 본 발명의 일실시형태에 따른 R값은 0.5 이상 1.5 이하인 경우가 바람직하다. R값이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 반가폭이 증가하므로 ZnO 박막의 결정성이 감소한다.

도 2는 본 발명의 일실시형태에 따른 R값을 달리하여 마그네트론 코스퍼터링법에 의해 증착된 Al이 도핑된 ZnO 박막을 주사전자현미경(SEM)으로 촬영한 사진이다.

본 발명의 일실시형태에 따른 R값은 우수한 표면 형상을 갖는다는 관점에서, 0.5 이상 1.5 이하인 경우가 바람직하다. 상기 R값의 범위 내에서는 전체적인 ZnO 박막의 형상이 R값의 변화에 따라 큰 차이를 나타내지는 않으나, 상기 범위를 벗어나는 경우에는 증착된 박막의 결정립 크기가 커지면서 전체적으로 막 표면이 매우 거칠어진다. 이러한 표면 형상의 변화는 R값이 큰 경우 박막 표면에서 재스퍼터링(resputtering)이 발생하기 때문으로 판단된다.

도 3은 본 발명의 일실시형태에 따른 R값을 달리하여 마그네트론 코스퍼터링법에 의해 증착된 Al이 도핑된 ZnO 박막의 캐리어 농도, 캐리어 이동도 및 비저항을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

본 발명의 일실시형태에 따른 R값은 높은 캐리어 농도 및 이동도, 낮은 비저항을 갖는다는 관점에서, 0.5 이상 1.5 이하가 바람직하다. 상기 범위 내에서는 R값이 증가함에 따라 ZnO 박막 내의 Al의 농도가 증가하여 캐리어 농도가 증가하는 경향을 볼 수 있다. 이는 R값이 증가함에 따라 ZnO 박막 내에 n형 불순물(dopant)인 Al의 농도가 증가하기 때문이다. 그러나, 상기 범위를 벗어나 R값이 2.0인 경우에는 캐리어 농도가 급격히 감소하게 되는데, 이는 Al이 도핑된 전력이 증가하면서 다수의 알루미늄 이온들이 생성되어 캐리어-캐리어 상호작용 또는 캐리어-결점의 상호작용으로 인해 캐리어 농도가 감소하기 때문으로 판단된다. 또한, 상기 R값의 범위 내에서는 R값에 따라 캐리어 이동도가 큰 영향을 받지 않는다. 그러나 상기 범위를 벗어나 R값이 2.0인 경우에는 캐리어 이동도가 급격히 저하된다. 이는 R값이 증가함에 따라 다량의 Al 유입으로 인해 불순물 산란(ionized impurity scattering)의 영향을 크게 받기 때문으로 판단된다. 비저항의 경우에는 캐리어 농도와 이동도의 변화의 결과로서, R값이 상기 범위 내에서 증가함에 따라 포물선적으로 급격히 감소하는 경향을 나타낸다.

도 4는 본 발명의 일실시형태에 따른 R값을 달리하여 마그네트론 코스퍼터링법에 의해 증착된 Al이 도핑된 ZnO 박막의 자외선/가시광선 투과도를 나타내고 있다.

본 발명의 일실시형태에 따른 R값은 우수한 광투과도를 갖는다는 관점에서, 0.5 이상 1.5 이하가 바람직하다. 상기 투과도와 같은 광학적 특성은 표면 형상과 밀접한 관계를 갖는 바, 상기 범위를 벗어난 경우에는 거친 표면 형상으로 인해 투과도가 저하된다. 이는 R값이 큰 경우 박막 표면에서 재스퍼터링이 발생하는 것과 관련이 있는 것으로 판단된다.

한편, Al이 도핑되지 않은 ZnO(R=0)는 상대적으로 긴 380 nm의 자외선 파장대에서 투과도가 급격히 증가하는 경향을 나타낸다. 일반적으로 짧은 파장에서의 급경사(drop-off)는 밴드 간(band-to-band) 변화의 기본적인 흡수와 관련이 있다. 이는 주로 흡수 말단(absorption edge)의 파장이 전자밀도가 증가되는 더 높은 에너지 영역으로 이동하기 때문으로 판단된다(X. Jiang, F. L. Wang, M. K. Fung, and S. T. Lee, Appl. Phys. Lett. 83,9(2003)).

이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

<실시예 1~5> R값을 달리하여 마그네트론 코스퍼터링법에 증착된 Al이 도핑된 ZnO 박막의 제조

RF 마그네트론 코스퍼터링법을 이용하여 유리 기판(Corning 7059) 위에 Al이 도핑된 ZnO 박막을 증착시켰다. 타겟으로는 3인치의 Al이 도핑된 ZnO(Al: 3 중량%, ZnO: 97 중량%) 및 도핑되지 않은 ZnO(99.7 중량%)를 각각 사용하였다(PRAXAIR사 제조). 이때 타겟과 기판 사이의 거리는 8 cm로 조정하였다. ZnO 박막의 증착 전에 기판을 아세톤과 메탄올로 각각 10분 동안 세정하고 탈이온수(deionized water)로 헹군 후 질소 가스로 건조시켰다. 진공 상태의 반응실 내부의 초기 압력은 10^{-6} torr까지 로터리와 분자 펌프로 조절하였다. 아르곤 가스의 유량은 20 sccm, 공정압력은 0.05 torr, 기판 온도는 200 ℃로 고정하였다. 균일한 Al이 도핑된 ZnO 박막을 얻기 위해 기판을 회전시켰다. R값의 변화는 도핑되지 않은 ZnO 타겟에 대한 RF 전력은 100 W로 고정시킨 상태에서 Al이 도핑된 ZnO 박막에 대한 RF 전력을 각각 0, 50, 100, 150, 200 W로 변화시켰다(실시예 1~5). 실시 조건을 하기의 표 1에 정리하였다. 이후, 증착된 Al이 도핑된 ZnO 박막에 대하여 산소 분위기, 600 ℃에서 후열처리를 실시하여, R값이 조절된 Al이 도핑된 ZnO 박막을 제조하였다.

[표 1]

타겟	3인치 ZnO(99.9 중량%), 3인치 AlZnO(ZnO:97 중량%, Al:3 중량%)
초기 압력	10^{-6} torr
공정 압력	0.05 torr
아르곤 가스 유량	20 sccm
기판 온도	200℃
ZnO RF 전력	100 W
AlZnO RF 전력	0, 50, 100, 150, 200 W

상기 R값이 변화된 실시예 1~5로부터 제조된 각각의 시편들에 대하여 박막의 결정성, 표면형상, 전기적 특성 및 투과도를 측정하기 위해 하기의 실험을 수행하였다.

<실험예 1> XRD 측정(결정성 측정)

상기 R값이 변화된 실시예 1~5로부터 제조된 각각의 Al이 도핑된 ZnO 박막 시편들에 대하여 Cu(Kα)선을 사용하는 X선 회절장치(XRD:Rigaku 2500PC)를 이용하여 XRD 스펙트럼의 변화를 측정하고, Al이 도핑된 ZnO 박막의 결정성을 조사하였다. 그 결과를 표 1 및 도 1에 나타내었다.

도 1(a)는 R값의 변화에 따른 Al이 도핑된 ZnO 박막의 XRD 스펙트럼의 변화를 나타내며, 도 1(b)는 R값의 변화에 따른 Al이 도핑된 ZnO 박막의 (002) 피크의 반가폭의 변화 및 2Θ값의 변화를 나타내고 있다.

[표 2]

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5
강도 (intensity)	2250	2654	3685	3142	1250
반가폭 (도)	0.3324	0.3212	0.3295	0.3864	0.4124
2Θ(도)	34.45	34.31	34.33	34.12	33.87

도 1a에 유일하게 관찰되는 (002) 피크 및 표 1로부터 각 결정들은 자기 조직화 현상(selftexturing phenomenon)으로 인해 기판에 수직인 c-축 방향으로 성장함을 알 수 있다. 또한, 도 1a에 의하면 R값이 증가함에 따라 (002) 피크의 강도는 아주 조금씩 증가하다가 R값이 1.0인 경우에 최대가 되고, R값이 0.5 이하 또는 1.5 이상인 경우에는 강도가 다시 저하되는 경향을 확인할 수 있다. 이러한 경향에 대해 먼저, Al이 도핑된 ZnO 타겟에 대한 RF 전력을 증가시키면 Al^{3+} 이온이 Zn^{2+} 이온 자리로 치환되어 들어가는 것을 생각할 수 있다. 만일, Al^{3+} 이온이 Zn^{2+} 이온 자리로 치환되어 들어간다면, ZnO 박막의 결정 격자 인자가 감소하거나, 또는 Al^{3+} 이온 반경이 Zn^{2+} 이온 반경보다 더 작기 때문에 ZnO 박막의 (002) 피크가 더 높은 2Θ로 이동하여야 한다(K. C. Park, D. Y. Ma, K. H. Kim, Thin Solid Films 305, 201(1997)). 그러나, 도 1b에 나타나는 바와 같이, Al이 도핑된 ZnO 타겟에 대한 RF 전력을 증가시킴에 따라 ZnO 박막의 (002) 피크의 2Θ가 감소하는 반대의 결과가 관찰되었다. R값이 1.5 이상인 범위에서는 ZnO 박막의 (002) 피크의 2Θ가 큰 이동을 보였는데, 이는 상당량의 Al^{3+} 이온이 Zn^{2+} 이온 자리로 치환되어 들어가기보다는 격자 간 자리(interstitial site)에 들어가기 때문으로 판단된다.

도 1b로부터, ZnO 박막의 (002) 피크의 반가폭은 R값이 0.5 및 1.0인 경우에 차이가 거의 없을 정도로 좁았으며, R값을 0.5 이하 또는 1.5 이상으로 변화시킨 경우에는 반가폭도 증가하는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 이로부터, ZnO 박막의 결정성이 현저히 저하되는 것을 알 수 있고, 따라서 Al이 도핑된 ZnO 박막을 제조함에 있어서 결정립의 배향성이 좋은 우수한 결정을 얻기 위해서는 R값을 적절하게 조절하는 것이 매우 중요함을 알 수 있다.

<실험예 2> SEM 측정(표면 형상의 측정)

상기 R값이 변화된 실시예 1~5로부터 제조된 각각의 Al이 도핑된 ZnO 박막 시편들에 대해 전자현미경을 이용하여 표면 형상을 촬영하고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

도 2에 나타난 바와 같이, R값이 0.5 이상 또는 1.5 이하인 경우에 전체적인 형상은 RF 전력의 변화에 따라 큰 차이를 나타내지는 않는다. 그러나, R값이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 증착된 박막의 결정립 크기가 커지면서 전체적으로 막 표면이 매우 거칠어지는 경향을 나타낸다. 이러한 표면 형상의 변화는 R값이 큰 경우 박막 표면에서 재스퍼터링(resputtering)이 발생하기 때문으로 판단된다. 따라서, RF 마그네트론 스퍼터링법으로 Al이 도핑된 ZnO 박막을 증착시킴에 있어서 R값을 0.5~1.5 범위 내로 조절하면 표면 형상이 우수한 ZnO 박막을 성장시킬 수 있음을 알 수 있다. 또한, R값에 의존하는 상기 표면 거칠기의 변화 경향은 상술한 결정성의 변화 경향과도 일치함을 알 수 있다.

<실험예 3> Hall 측정(캐리어 농도, 이동도 및 비저항 측정)

상기 R값이 변화된 실시예 1~5로부터 제조된 각각의 Al이 도핑된 ZnO 박막 시편들에 대해 Hall 측정 장비(HEM-2000)를 이용하여 캐리어 농도, 이동도 및 비저항를 측정하고, 그 결과를 표 3 및 도 3에 나타내었다.

[표 3]

	실시예 1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5
캐리어농도 ($\times 10^{18}$/㎤)	8.2	20.4	22.7	26.5	16.8
캐리어이동도 (㎠/Vs)	3.31	3.26	3.61	3.34	1.97
비저항 ($\times 10^{-3}$Ω㎝)	2.27	0.65	0.26	0.42	1.71

표 3 및 도 3으로부터, R값이 0.5 이상 1.5 이하의 범위 내에서 증가함에 따라 ZnO 박막 내의 Al의 농도가 증가하여 캐리어 농도 및 캐리어 이동도가 증가하는 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 R값이 증가함에 따라 ZnO 박막 내에 n형 불순물(dopant)인 Al의 농도가 증가하기 때문으로 판단된다. 한편, 캐리어 이동도는 R값이 1.5이하인 범위 내에서는 R값의 변화에 대하여 큰 영향을 받지 않는 것으로 관찰되었다. 그러나, R값이 상기 범위를 벗어나고 특히 2.0 부근에서는 캐리어 농도 및 이동도가 급격히 저하되는 것으로 나타났다. 이는 R값이 일정 한도를 초과하여 다량의 Al 유입됨으로써 불순물 산란(ionized impurity scattering)의 영향을 크게 받기 때문으로 판단된다. 비저항의 경우에는 캐리어 농도 및 이동도의 변화의 영향을 받음으로써, R값이 0.5 이상 1.5인 범위 내에서 낮은 비저항을 갖는 것으로 나타났다.

상기 결과로부터, R값이 0.5~1.5의 범위 내인 경우에는 전기적 특성이 우수한 Al이 도핑된 ZnO 박막을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

<실험예 4> 투과도 측정

상기 R값이 변화된 실시예 1~5로부터 제조된 각각의 Al이 도핑된 ZnO 박막 시편들에 대해 자외선/가시광선 분광계(UV/VIS spectroscope) 장치를 이용하여 투과도 스펙트럼을 측정하고 그 결과를 도 4에 나타냈다.

상기 투과도 곡선은 정상파(standing wave)의 특성을 나타내는데, 이는 Al이 도핑된 ZnO 박막과 유리 기판의 경계에서 반사되어 나오는 반사광 및 입사광 간의 간섭으로 인한 것이다.

도 4에 나타난 바와 같이, 자외선/가시광선 투과도는 R값이 0.5 이상 1.5 이하인 범위 내에서 Al이 도핑된 ZnO 박막에 대해 평균 80% 이상의 높은 투과율을 나타내었으며, 500 nm의 가시광선 파장대에서는 약 90%의 높은 투과도를 나타냈다. 이로부터, 상기 범위 내에서 R값이 증가할수록 투과도는 두드러지게 향상되는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 투과도와 같은 광학적 특성은 표면 형상과 밀접한 관계를 갖는 바, 상기 실험예 2의 SEM 사진 결과로부터 R값이 2.0인 경우 재스퍼터링에 의해 매우 거친 표면 형상이 나타나는 것과 상기 투과도 측정결과가 서로 대응되는 것을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 의하면 결정성, 표면 형상, 전기 전도성 및 투과도와 같은 구조적, 전기적 및 광학적 특성이 향상된 금속이 도핑된 ZnO 박막을 제조할 수 있다. 그 결과, 다양한 응용성으로 주목받고 있는 ZnO 박막의 응용 분야에서 그 적용 가능성을 높일 것으로 기대된다. 특히, 디스플레이 장치 분야에서 투명전극으로 사용되고 있는 종래의 ITO를 대체함으로써, 고가의 디스플레이 장치 등의 가격을 하락시킬 수 있을 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

도 1a는 본 발명의 일실시형태에 따른 R을 변화시켜 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 증착된 Al이 도핑된 ZnO 박막의 XRD 스펙트럼을 나타내는 그래프이고,

도 1b는 본 발명의 일실시형태에 따른 R을 변화시켜 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 증착된 Al이 도핑된 ZnO 박막의 (002) 피크의 반가폭을 나타내는 그래프이고,

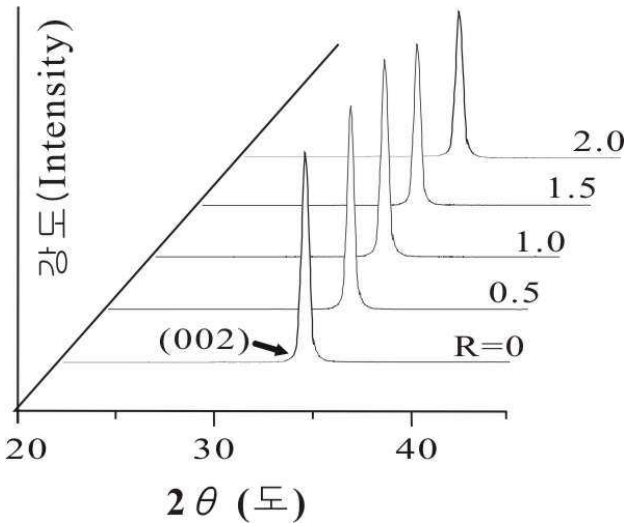
도 2는 본 발명의 일실시형태에 따른 R을 변화시켜 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 증착된 Al이 도핑된 ZnO 박막의 SEM 사진이고,

도 3은 본 발명의 일실시형태에 따른 R을 변화시켜 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 증착된 Al이 도핑된 ZnO 박막의 (a) 캐리어(전자) 농도, (b) 캐리어 이동도 및 (3) 비저항을 나타내는 그래프이고,

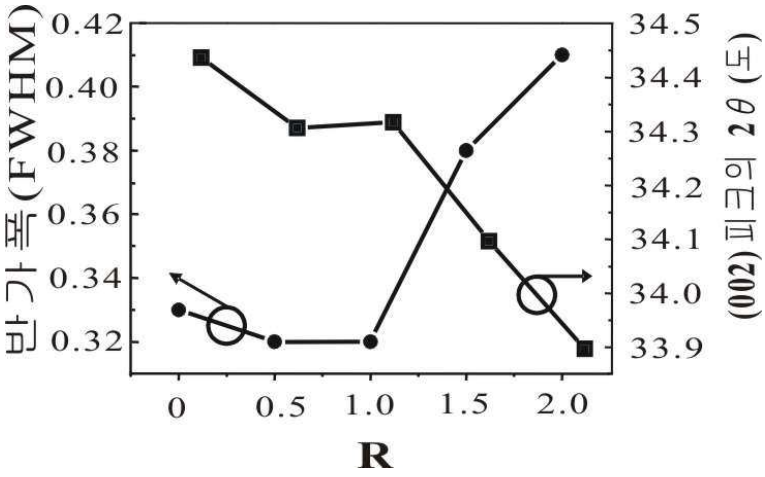
도 4는 본 발명의 일실시형태에 따른 R을 변화시켜 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 증착된 Al이 도핑된 ZnO 박막의 자외선/가시광선 투과도를 나타내는 그래프이다.

도면

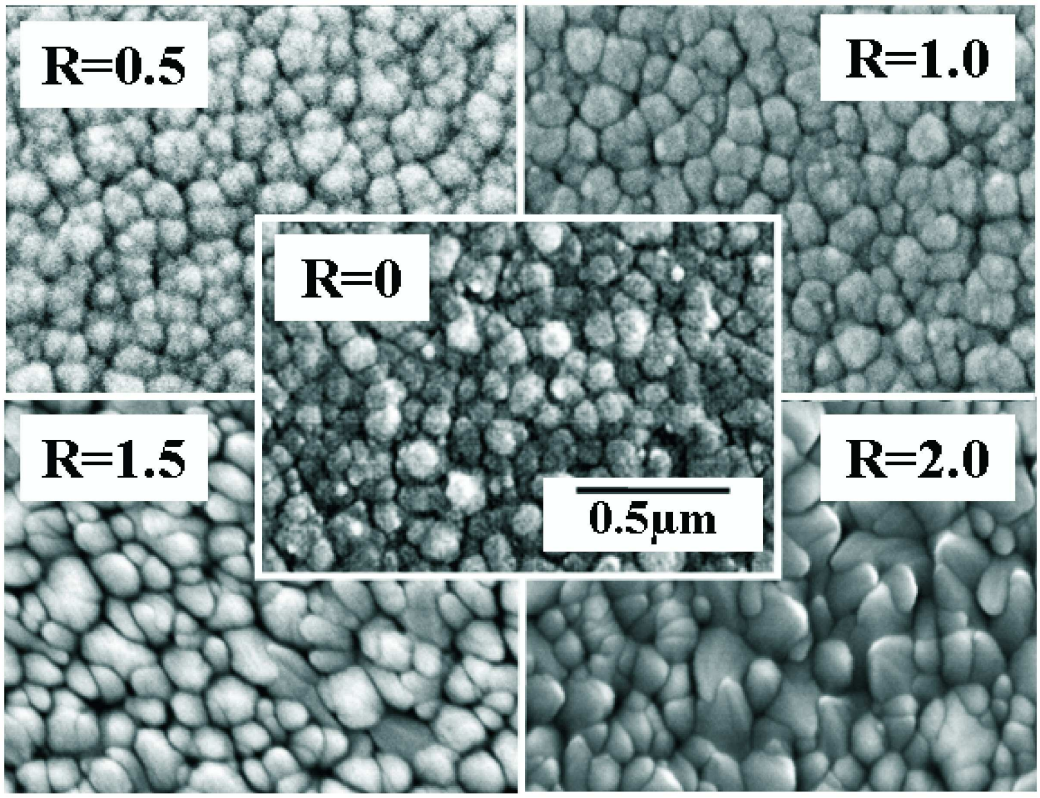
도면1a



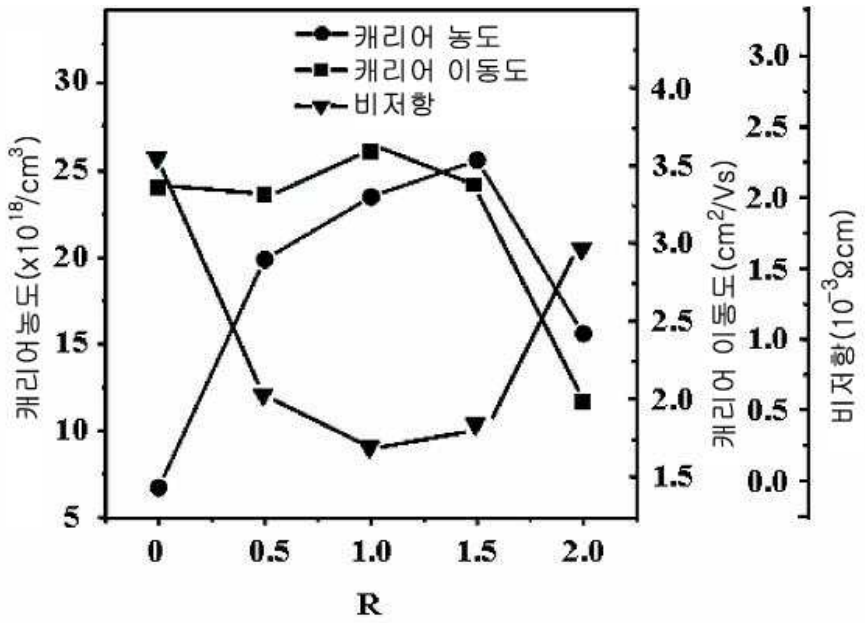
도면1b


반가폭(FWHM)
0.42
0.40
0.38
0.36
0.34
0.32
34.5
34.4
34.3
34.2
34.1
34.0
33.9
(002) 피크의 2θ (도)
0
0.5
1.0
1.5
2.0
R

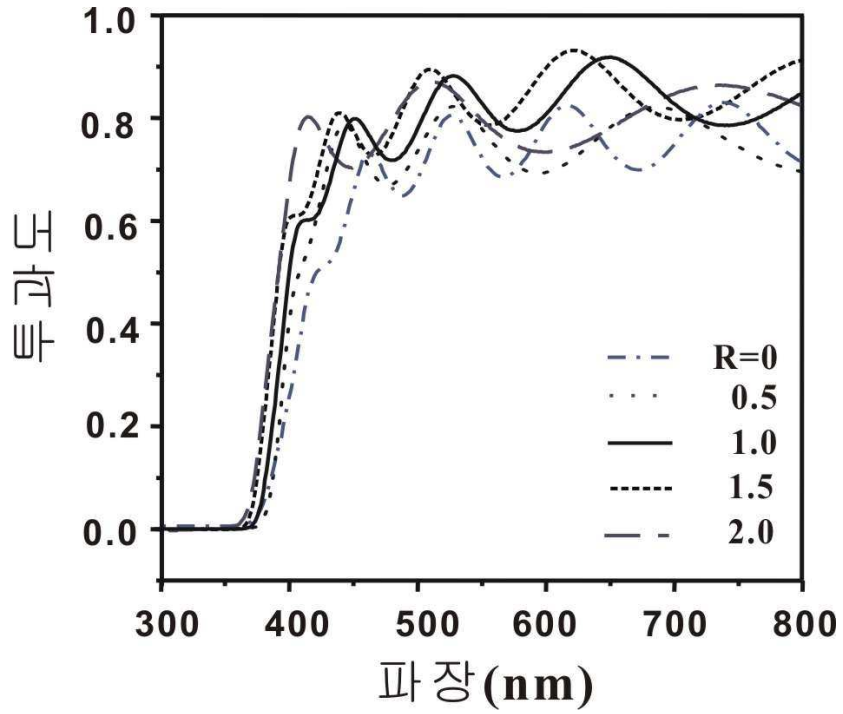
도면2


R=0.5
R=1.0
R=0
R=1.5
R=2.0
0.5μm

도면3


캐리어 농도
캐리어 이동도
비저항
캐리어농도(x10^{18}/cm^3)
캐리어 이동도(cm^2/Vs)
비저항(10^{-3}Ωcm)
R

도면4


투과도
파장(nm)
R=0
0.5
1.0
1.5
2.0