

RF 파워에 따라 스퍼터된 Al doped ZnO 박막의 구조적, 광학적, 전기적 특성

김종욱¹, 김덕규^{2,a}, 김홍배³

¹ 청주대학교 전자공학과

² 충북대학교, 전자공학부

³ 청주대학교 전자정보공학부

Structural, Optical, and Electrical Properties of Sputtered Al doped ZnO Thin Film Under Various RF Powers

Jong-Wook Kim¹, Deok-Kyu Kim^{2,a}, and Hong-Bae Kim³

¹ Electronic Engineering, Cheongju University, Cheongju 360-764, Korea

² School of Electronic Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

³ School of Electronic and Information Engineering, Cheongju University, Cheongju 360-764, Korea

(Received December 23, 2010; Revised January 5, 2011; Accepted February 15, 2011)

Abstract: We have studied structural, optical, and electrical properties of the Al-doped ZnO (AZO) thin films being usable in transparent conducting oxides. The AZO thin films were deposited on the corning 1737 glass plate by the RF magnetron sputtering system. To find optimal properties of AZO for transparent conducting oxides, the RF power in sputtering process was varied as 40 W, 60 W, and 80 W, respectively. As RF power increased, the crystallinity of AZO thin film was decreased, the optical bandgap of AZO thin film increased. The transmittance of the film was over 80% in the visible light range regardless of the changes in RF power. The measurement of Hall effect characterizes the whole thin film as n-type, and the electrical property was improved with increasing RF power. The structural, optical, and electrical properties of the AZO thin films were affected by Al dopant content in AZO thin film.

Keywords: Al-doped ZnO, Transparent conducting oxide, RF magnetron sputtering, RF power

1. 서 론

차세대 디스플레이 산업시장에 소형, 경량 및 Flexible 디스플레이 연구가 확산됨에 따라 이에 적합한 디스플레이 구성 요소인 투명 전도성 박막 (TCO : transparent conducting oxide) 의 제조기술 및 저가의 대체 재료의 개발이 요구된다 [1].

현재 가장 널리 사용되고 있는 투명 전도막 재료는 ITO 로 광학적 성질과 전기적 성질이 매우 우수하지만 원료물질인 In 수급량 부족에 의한 재료비 상승, 인듐의 독성, 저온 증착의 어려움, 수소 플라즈마 하에서의 열화와 인듐과 주석의 환원성 등의 문제점을 안고 있다 [2]. 이러한 ITO 단점을 보완할 수 있는 새로운 재료로 SnO₂나 ZnO:Al (AZO) 에 적절한 불순물을 첨가한 물질들에 대한 연구가 이루어지고 있다 [3].

a. Corresponding Author : kimses206@hanmail.net

그 중에 특히 AZO 는 적외선 및 가시광선 영역에서의 투과성과 전기전도성이 우수하며 수소 플라즈마에 대한 내구성이 좋고, 원료가격이 비교적 낮은 점 등으로 볼 때 ITO 를 대체하기 위한 재료로 적당하다고 여겨지고 있다 [4].

AZO 에 B, Al, Ga, In 과 같은 III족 원소를 도핑시, 이온 반지름의 차이로 인하여 AZO 결정 내에 위치해 있는 Zn 자리에 불순물 원자들이 치환을 하는 과정에서 전자를 하나 더 배출하게 된다. 따라서, 박막의 전기 전도도가 향상되며 환경에 안정적인 외인성 AZO 박막을 제작할 수 있다 [5-7].

AZO 박막제작은 molecular beam epitaxy, RF magnetron sputtering, chemical vapor deposition, Sol-gel 그리고 pulsed laser deposition 등 매우 다양한 방법으로 이루어지고 있다 [8-12]. 이 방법들 가운데 RF magnetron sputtering 은 현재 반도체 공정에서 가장 많이 쓰이는 방법 중의 하나로 장치가 간단하며, 높은 증착률과 넓은 면적의 막을 얻을 수 있는 장점이 있다.

본 연구는 RF magnetron sputtering 을 이용하여 corning 1737 유리기판 위에 AZO 박막을 증착하고, X-선 회절분석기 (XRD), 원자현미경 (AFM), Hall 측정, 투과도, XPS를 이용하여 박막을 측정 분석하여 RF 파워에 따른 영향을 알아보았다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 RF magnetron sputtering 장비를 이용하여 corning 1737 유리기판 위에 AZO 박막을 증착하였다. 준비된 유리기판은 아세톤, 메틸 그리고 증류수 순으로 초음파 세척 후 즉시 챔버 내부에 장착되었으며, 초기 진공을 1.0×10^{-6} Torr 이하로 유지시켰다. 스퍼터링 타겟으로는 2 wt%의 Al_2O_3 가 도핑된 직경 3인치의 디스크 타입 ZnO 타겟을 사용하였으며, 각각의 변수에 대해 20~50 nm/min 의 증착속도로 약 200 nm 를 형성하였다. 박막 증착 시 반응가스로 Ar 50 sccm 을 사용하였으며, 성막이 진행되는 동안의 챔버내 압력은 버터플라이 밸브의 조절을 통하여 20 mTorr 를 유지하도록 하였다. 타겟과 기판 사이의 거리는 55 mm 이고, RF 파워에 40 W, 60 W, 80 W로 변화를 주어 실험을 진행하였다. 모든 AZO 박막은 상온에서 증착하였고 표 1에 자세한 공정 조건이 나타나있다. 제작된 박막의 결정성 및 배

Table 1. Processing conditions of AZO films.

Target	3 inch AZO target 99.999%
Substrate	Glass(Corning #1737)
Target-substrate Distance	55 mm
RF Power	40 W, 60 W, 80 W
Process Gas	Ar (99.999%) : 50 sccm
Base pressure	$< 1.0 \times 10^{-6}$ Torr
Working pressure	2.0×10^{-2} Torr

향성을 판단하기 위해서 XRD (SmartLab/RIGAKU) 측정을 진행하였다. 표면의 거칠기는 AFM (Dimension V/ Veeco)을 사용하여 측정한 후 박막의 특성을 비교 분석하였다. 또한 가시광 영역에서의 광학 투과도는 UV/Vis-NIR Spectrophotometer (V-670/ JASCO)를 사용하여 분석하였고, 전기적인 특성을 확인하기 위하여 Hall 측정을 실시하였다. 마지막으로 시료 내에 존재하는 원소 성분은 XPS (MultiLab2000 /THERMO VG SCIENTIFIC)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

유리기판 위에 증착된 AZO 박막의 결정성은 XRD (Ni filtered $CuK\alpha$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) 에 의해 분석되었다. 그림 1 은 RF power 에 따른 AZO 박막에 대한 XRD 회절 패턴을 보여주고 있다. 증착 조건에 관계없이 동일하게 $2\theta = 34.2^\circ$ 부근에서 AZO 박막의 (002) 피크와 62.7° 부근에서 (103) 피크가 관찰되었다. 강한 피크가 (002) 면에서 나온 것으로 보아 AZO 박막이 기판에 대한 수직 방향인 c-축으로 성장되었음을 알 수 있다. (002) 피크의 FWHM 값은 40 W 에서 80 W 로 RF 파워가 증가함에 따라 각각 0.401° , 0.410° , 0.418° 로 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. 이결과는 RF 파워가 증가하면서 결정성이 저하되는 것을 나타낸다. RF 파워의 변화에 따른 결정립의 크기를 관찰하기 위하여 XRD 결과를 이용하여 계산하였다. XRD 의 FWHM 과 박막의 결정립의 크기는 다음 식 (1)과 같은 관계를 가진다 [13].

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos(\theta)} \quad (\text{Scherrer formula}) \quad (1)$$

λ : X-ray wavelength

θ : Diffraction angle

B : Full Width at Half Maximum

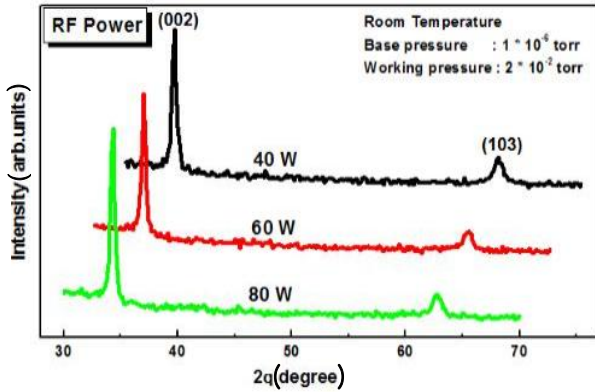


Fig. 1. XRD patterns of AZO thin films deposited on glass substrates with different RF power.

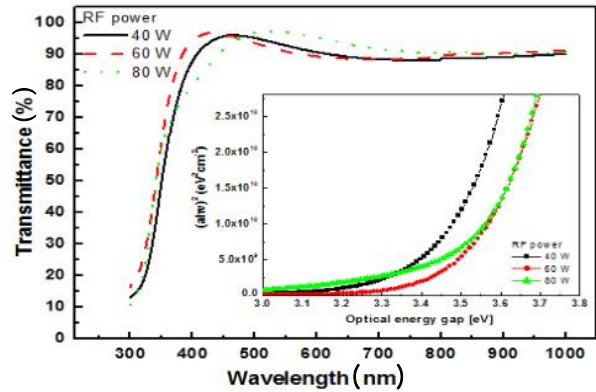


Fig. 3. Optical transmission spectra of AZO films deposited with different RF power (insert : optical energy bandgap).

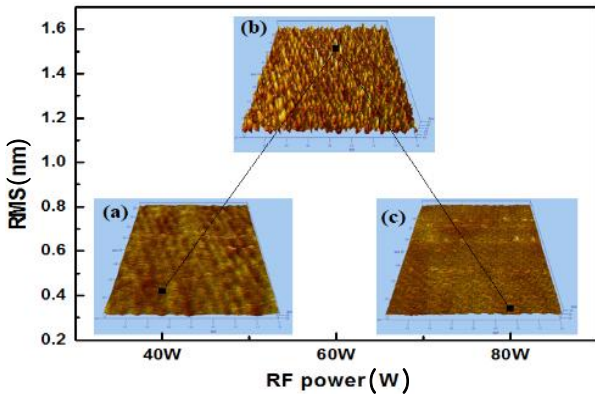


Fig. 2. AFM images of AZO films deposited on glass substrates with different RF power (a : 40W, b : 60W, c : 80W).

결정립의 크기는 19.88 nm~20.73 nm 로 RF 파워가 증가하면서 결정립 크기가 감소하였다. 이렇게 작은 결정이 형성된 원인은 상온에서 모든 공정이 이루어졌기 때문이라고 여겨지며, 고온공정이나 어닐링을 통하여 결정의 크기를 향상시킬 수 있을 것이다.

그림 2는 AZO 박막의 표면 형상 변화를 알아보기 위해 나타낸 AFM 사진이다. 박막의 표면 형상을 통해서 결정립들이 조밀하게 성장한 것을 확인할 수 있다. RF 파워에 따라 표면 거칠기는 최소 0.34 nm 에서 최고 1.51 nm 의 값을 보였으나 일정한 경향성은 보이지 않았다. RF 파워가 40 W 와 80 W 에서 표면이 부드러웠으며, 60 W 에서 거친 표면을 갖는 것으로 나타났다. 거칠기가 증가하게 되면 박막내부로 입사하는 빛을 산란 (scattering)시켜 광학적 특성을 나

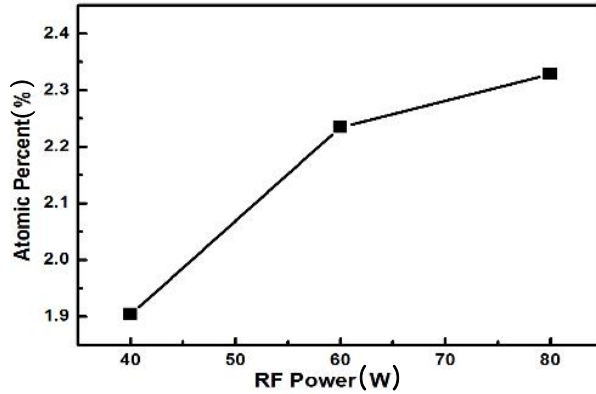


Fig. 4. Al dopant content of AZO films deposited with different RF power.

Table 2. Electrical parameters of AZO films.

RF power	Resistivity [$10^{-3}\Omega\text{cm}$]	Mobility [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]	Carrier concentration
40 W	8.6	4.65	$1.54 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
60 W	5.6	5.3	$2.09 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
80 W	1.76	5.57	$6.35 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$

쁘게 하는 요인으로 작용한다. 하지만 모든 샘플의 거칠기 값이 10 nm 이하로 디스플레이 소자에 응용 가능한 수준이다.

그림 3은 RF 파워에 따른 AZO 박막의 투과도 곡선을 나타낸 것이다. UV-VIS 분광광도계를 사용하여

300~1000 nm 파장 영역에서 광학적 투과율을 측정 한 것이다. 모든 박막은 가시광 영역에서 약 80% 이상의 투과도를 보이며, 청색영역이 적색영역에서보다 더 좋은 투과율을 나타내었다. 녹색파장 (550 nm)을 기준으로 했을 때 60 W 에서 가장 낮은 투과율을 보이고 있는데, 이는 앞서 언급한 바와 같이 60 W 에서 가장 거친 표면을 가지고 있어서 빛의 산란을 일으켜 투과도가 저하된 것으로 판단된다.

직접 천이형 반도체인 AZO 는 식 (2)에 나타난 것과 같이 흡수 계수 α 를 이용하여 에너지 밴드 갭을 구할 수 있다 [14].

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

여기서, A 는 상수이며 $h\nu$ 는 광자에너지 (eV)이다. 또, 흡수 계수 α 는 투과율 (T) 과 박막이 두께 (d)를 이용한 식 (3)을 통해 구할 수 있다.

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (3)$$

그림 3 안에 삽입되어 있는 그래프는 RF power에 따른 흡수 계수 $(\alpha h\nu)^2$ 대 광자 에너지 ($h\nu$)의 그래프를 나타낸 것이다. 각각의 그래프에서 접선의 기울기를 그어, $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 이 되는 지점의 수치가 에너지 밴드 갭 (E_g) 값이 된다.

그림에서 보듯이 RF 파워가 증가함에 따라 에너지 밴드 갭은 3.36 eV 에서 3.5 eV 로 넓어지는 것을 확인할 수 있었다. AZO 박막이 RF 파워가 증가함에 따른 광학적 밴드갭의 증가는 Burstein-Moss 효과에 의한 것으로 설명될 수 있다 [15]. Burstein-Moss의 효과에 따르면, 전도대내에 페르미 준위의 증가는 전하농도의 증가와 함께 밴드갭 에너지의 확장을 초래한다. 따라서, 40 W 에서 증착된 AZO 박막의 전하농도가 가장 적을 것으로 판단된다.

증착된 AZO 박막이 RF 파워에 따른 박막의 전기적 특성을 평가하기 위해 상온에서 hall 측정을 실시하였으며 그 결과를 표 2에 나타내었다. RF 파워가 증가함에 따라 전기비저항은 감소하였으며 전하의 농도와 이동도는 증가하였다.

RF 파워가 40 W 인 박막의 전기비저항과 전하의 농도는 각각 $8.6 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 와 $1.54 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 으로 각각 측정되었으며, RF 파워가 80 W 인 경우 전기비저항이 $1.76 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 로 낮아졌고, 전하의 농도가 $6.35 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 으로 증가하였다. 전하농도의 증가와

더불어 전하이동도도 $4.65 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 에서 $5.57 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 로 증가되었으나 그 증가 폭은 크지 않다. 박막의 전기비저항은 다음과 같은 공식으로 나타낼 수 있다 [16].

$$\rho = \frac{1}{Ne\mu} \quad (4)$$

여기서 N 은 전하의 농도, e 는 전자의 전하량, μ 는 Hall 의 이동도를 나타낸다. 소재의 결정학적 특성이 유사한 경우 전기비저항에 영향을 주는 인자는 전하의 농도와 이동도인데 (식 4), 본 연구의 경우 이동도의 변화폭이 크지 않으므로 개선된 전기적 특성은 주로 전하의 농도 증가에 의한 것임을 알 수 있었다.

전하 농도의 증가 원인을 알아보기 위해 XPS 를 이용하여 AZO 박막에 존재하는 Al 도펀트의 양을 확인하였다. 그림 4는 RF 파워에 따른 Al 의 양을 나타낸다. RF 파워가 증가 하면서 Al 의 양이 증가함을 보이고 있다. 따라서, RF 파워에 따른 전하농도의 증가는 Al 도펀트의 양에 의한 것으로 판단된다. 또한, RF 파워에 따른 결정성의 저하도 Al 도펀트에 의한 것으로 판단된다. Al 도펀트는 Zn 원자 보다 원자 반경이 작아 Zn 원자 자리로 치환하였을 경우 결정성의 변형을 가져오기 때문이다. 따라서, Al 도펀트의 양이 AZO 박막의 구조적, 광학적, 전기적 특성에 영향을 미친 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 RF magnetron sputtering 을 이용하여 RF 파워에 따른 AZO 박막을 제작 후 특성을 조사하였다. RF 파워 증가에 따라 결정성은 저하되었으며, 광학적인 밴드갭은 증가하였고 전기비저항은 감소함을 보였다. 또한, AZO 박막내의 Al 도펀트의 양도 증가함을 보이고 있고 Al 도펀트의 양이 AZO 박막의 결정성, 광학적 밴드갭, 전기비저항에 영향을 미친 것으로 판단된다. 따라서, AZO 박막 제작에 있어서 RF 파워가 중요한 증착인자임을 확인하였다. 향후 박막 공정의 개선과 후 열처리에 따른 박막의 특성 변화 등의 세밀한 연구를 통해 디스플레이 산업이나 태양전지 등의 분야에 AZO 가 매우 유용하게 사용될 것으로 판단된다.

REFERENCES

- [1] Z. Y. Wang, L. Z. Hu, J. Zhao, J. Sun, Z. J. Wang, *Vacuum*, **78**, 53 (2005).
- [2] G. Frank, E. Kauer, H. Kostlin, F. J. Schmitte, *Solar Energy Materials*, **8**, 387 (1983).
- [3] B. K. Choi, D. H. Chang, Y. S. Yoon, S. J. Kang, *J. Mater. Sci: Mater. Electron*, **17**, 1011 (2006).
- [4] C. J. Tun, J. K. Sheu, B. J. Pong, M.L. Lee, C. K. Hsieh, C. C. Hu, G. C. Chi, *IEEE Photon. Technol. Lett*, **18**, 274 (2006).
- [5] S. Y. Kuo, W. C. Chen, F. I. Lai, *J. Cryst. Growth*, **287**, 78 (2006).
- [6] S. Zafar, C. S. Ferekides, D .L. Morel, *J. Vac. Sci. Technol.* **A13**, 2177 (1955).
- [7] T. D. Kang, H. S. Lee, W. I. Park, G. C Yi. *J. Korean Pyhs. Soc*, **44**, 129 (2004).
- [8] M. S. Wang, E. J. Kim, J. S. Chung, E. W. Shin, S. H. Hahn, K. E. Lee, C. H. Park, *Phys. Stat. Sol.* (a), **203**, 2418 (2006).
- [9] K. H. Kim, K. C. Park, D. Y. Ma, *J. Appl. Phys*, **81**, 7764 (1997).
- [10] Y. Zhang, G. Du, B. Liu, *J. Cryst. Growth*, **262**, 456 (2004).
- [11] D. H. Kong, W. C. Choi, Y. C. Shin, J. H. Park, T. G. Kim, *J. Korean. Phys. Soc*, **48**, 1214 (2006).
- [12] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, M. Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto, T. Yao, *J. Cryst. Growth*, **184/185**, 605 (1998).
- [13] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffractions*, (Addison-Wesley, Reading, 1978) p.102.
- [14] X. Chen, W. Guan, G. Fang, X. Z. Zhao, *Appl. Surf. Sci*, **252**, 1561 (2005).
- [15] B. E. Semelius, K. F. Berggren, Z. C. Jin, I. Hamberg, C. G. Granqvist, *Phys. Rev. B*, **37**, 10244 (1988).
- [16] I. Yasuhiro, S. Hiromi, *Thin Solid Films*, **199**, 223 (1991).