

DC 마그네트론 스퍼터법에 의한 ZnO:Al 투명전도막 특성

박강일, 김병섭, 김현수, 임동건, 박기엽*, 이세종, 곽동주
경성대학교, 부산정보대학*

Some properties of ZnO:Al Transparent Conducting Films by DC Magnetron Sputtering Method

Kang-il Park, Byung-Sub Kim, Hyun-Su Kim, Dong-Gun Lim, Gi-Yub Park*,
Se-Jong Lee, and Dong-Joo Kwak
Kyungsoong Univ, Busan Info-Tech College*

Abstract

Al doped Zinc Oxide(ZnO:Al) films, which is widely used as a transparent conductor in optoelectronic devices such as solar cell, liquid crystal display, plasma display panel, thermal heater, and other sensors, were prepared by using the capacitively coupled DC magnetron sputtering method. The influence of the substrate temperature, working gas pressure and discharge power on the electrical, optical and morphological properties were investigated experimentally. The consideration on the effect of doping amounts of Al on the electrical and optical properties of ZnO thin film were also carried out. ZnO:Al films with the optimum growth conditions showed resistivity of $9.42 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ and transmittance of 90.88% for 840nm in film thickness in the wavelength range of the visible spectrum.

Key Words : ZnO:Al, PDP, resistivity, transmittance, DC magnetron sputtering

1. 서 론

투명전도막은 높은 전기전도특성과 400~800nm 파장의 가시광 영역에 대한 광 투과율이 우수한 막을 말한다. 투명전도막은 태양전지, 각종 평판 디스플레이, 가스센서 등의 다양한 분야에서 이용되고 있으며 현재 낮은 저항률을 장점으로 가지는 ITO 박막이 가장 널리 이용되고 있으나, ZnO:Al는 환원성 분위기에 대한 내성, 가시광 영역에서의 높은 광 투과율과 저렴한 가격으로 ITO 박막에 비교될만한 투명전도막의 재료로 주목받고 있다.

ZnO는 비화학양론적 결합구조, 넓은 band gap, 광학적 투광성 그리고 큰 압전상수 등의 특성으로

인하여 가스센서, micro-actuators, 투명전도막 등으로 응용되고 있으며, 이러한 다양한 응용에 있어서 서로 다른 요구 조건에 의해 ZnO 박막의 결정성, 광학적 특성 그리고 전기적 특성에 미치는 증착 조건에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

본 연구에서는 PDP 투명전극의 응용을 위하여 ZnO 박막을 제작, 평가하였다. 우수한 저항특성을 얻기 위하여 Al 불순물을 도핑한 타겟으로 DC magnetron sputtering법을 적용하였으며, 가시광 영역의 높은 광 투과율과 낮은 저항률을 얻기 위하여 박막 제작시 기판온도, 동작압력, Al 불순물의 도핑율 및 전력 등의 공정의 최적화를 추구하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

진공조는 SUS304로 직경 270 mm, 높이 450 mm의 직원통의 형태이며, 방전중 진공조 내의 온도 상승을 억제하기 위하여 진공조를 수냉벽으로 하였다. 진공조는 로터리 펌프(Rotary Pump)와 유 확산 펌프(Oil Diffusion Pump)를 사용하여 초기진공을 약 10^{-6} torr까지 배기한 후, Mass Flow Controller(YOUNGSIN ENC, GFC-103)로 아르곤 가스를 주입하여 원하는 압력을 조절하였다. 동작 가스로는 순도 99.999 %의 아르곤 가스를 사용하였으며, 동작압력은 1~20 mtorr의 범위였다. 전극의 구조는 평판형 마그네트론 방식 이었고, 박막 제작 실험을 위해 사용된 ZnO:Al 타겟(Super Conductor Materials, USA)은 순도 99.9 %, 직경 3인치, 두께 1/4인치, ZnO와 Al₂O₃는 각각 99:1wt.%, 98:2wt.%, 97:3wt.% 로 제작되었다. 전극 간격은 예비실험을 통하여 안정된 글로우 방전 플라즈마의 형성과 우수한 막 특성을 보인 5cm로 고정하였다. 기판으로는 코닝글래스 1737을 유기세척법으로 세척하여 사용하였고, 전력해석기(Voltech, PM3300)를 통하여 공급전력을 고정하였다. 또한, 제작된 ZnO:Al 박막은 X-ray diffractometer(Rigaku Co., D/max 2100H, Japan), 4-point probe(CMT-ST1000), UV spectrophotometer(Hitachi Co. U-3000, Japan), α -step(DEKTAK 3030) 등의 장비를 사용하여 각각의 특성을 측정하고 평가하였다. α -step을 사용하여 가스 압력 등의 조건에 따른 ZnO:Al 박막의 두께 및 증착률을 조사하였으며, X-ray diffractometer로 다양한 증착조건에 따른 결정성 및 결정 방향을 조사하기 위하여 20°~80°의 범위의 회절각(2 θ)에서 X선 회절분석을 하였다. 전기 비저항은 4-point probe법을 이용하여 측정하였으며, 광 투과도 및 광 흡수도 등과 같은 광 특성을 측정하기 위하여 UV spectrophotometer로 가시광선 영역인 400 nm에서 800 nm의 파장 범위까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 결정성

그림 1은 공급전력 40W, 기판온도 400°C에서 동

작압력에 따른 ZnO:Al 박막의 X선 회절분석의 결과를 나타내었다.

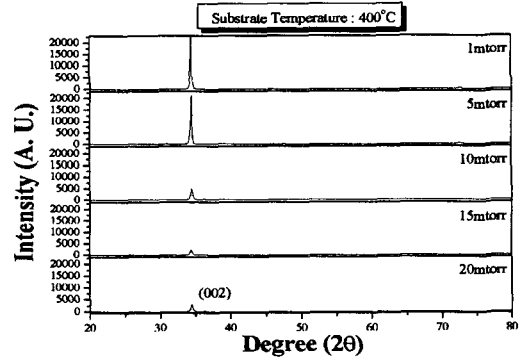


그림 1. 동작 압력에 따른 X 선 회절 패턴.

그림에서 알 수 있듯이 1~20mtorr의 범위에서 동작압력에 관계없이 (002)면의 우선배향성을 보여 주며, (002)회절 피크에서의 2 θ 값은 standard ZnO crystal(34.45°)과 거의 일치하였다. 그림에서 동작압력이 감소할수록 (002)배향이 강하게 주배향면으로 성장하는 것은 압력이 감소할수록 방출된 스퍼터 원자가 가스 입자에 산란될 확률이 감소하여 평균자유행정이 길어지게 됨으로써 원자의 에너지가 커진 결과로 생각된다.

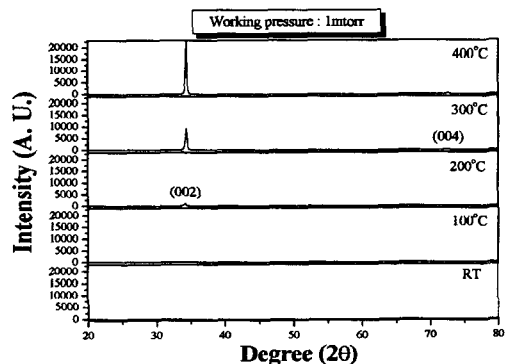


그림 2. 기판온도에 따른 X 선 회절 패턴.

한편, 그림 2는 기판온도의 변화에 따른 회절 피크를 나타낸 것으로 (002)면은 200°C에서 형성되어

기판온도가 증가할수록 성장하는 경향을 보인다. 이것은 기판온도가 상승할수록 원자의 확산속도가 증가하여 확산이 용이해져 박막의 결정화가 촉진되거나 결정입자가 활발히 성장한 것으로 생각된다.

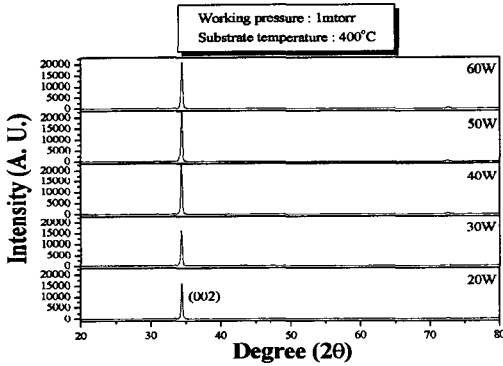


그림 3. 방전전력에 따른 X 선 회절 패턴.

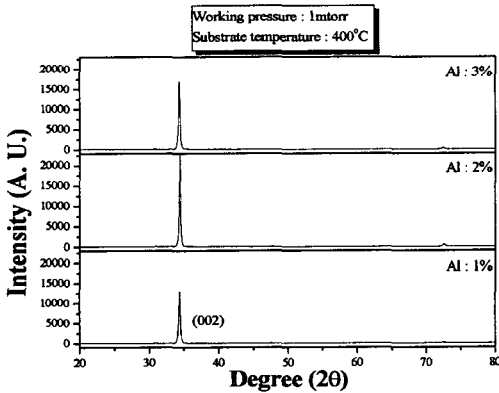


그림 4. Al함량에 따른 X 선 회절 패턴.

그림 3과 그림 4는 각각 방전전력과 Al함량에 따른 회절 분석의 결과를 나타내었다. 방전전력이 증가할수록 이온의 에너지가 증가하여 스퍼터율이 상승함으로써 intensity가 증가할 것으로 예상되었으나, 그림에서와 같이 방전전력이 20~40W 범위에서는 전력의 증가와 함께 (002)배향이 성장하다가 그 이상의 전력에서는 감소하는 경향을 보인다. 이것은 전력의 과도한 증가로 Al 혹은 Zn이 결정

입계에 트랩될 수 있는 확률이 증가한다는 J. Woon-Jo, P. Gye-Choon 의 기존의 결과와 일치하였다. 한편, 그림 4의 Al함량이 X선 회절피크에 미치는 영향은 Al함량이 2%일 때 (002)배향이 가장 강하게 주배향면으로 성장하고 3%에서는 감소하는 것을 알 수 있는데 이것은 Al함량이 3%이상 되면 구조적으로 안정화되지 못하여 결정성이 나빠진 것으로 보이며, 적절한 Al 함량은 2%인 것으로 나타나 I. Safi, K. Ellmer 등의 연구결과와 잘 일치하고 있다.

3.2 전기적 특성

그림 5는 2wt.% 함량의 Al_2O_3 타겟, 공급전력 40W에서 동작압력과 기판온도에 따른 전기저항률의 관계를 나타내었다.

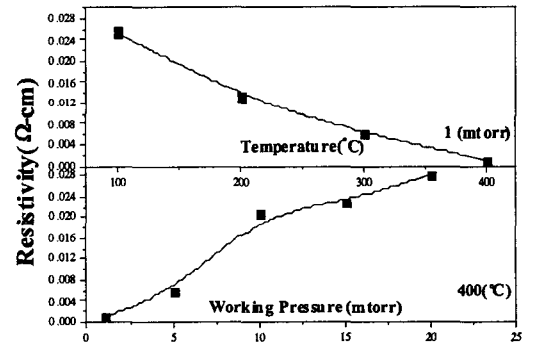


그림 5. 기판온도와 동작압력에 따른 저항률.

그림으로부터 박막의 저항특성은 기판온도가 상승할수록, 동작압력이 감소할수록 개선되어 저항률이 $9.42 \times 10^{-4} \Omega$ -cm로 감소하는 것을 알 수 있다. 기판온도의 상승에 따라 저항률이 감소하는 것은 온도증가와 함께 입자의 확산이 용이해져 확산속도가 증가함으로써 결정의 성장이 촉진되고, 또한 기판온도의 증가로 결합에너지가 낮은 산소원자가 우선적으로 재스퍼터되어 박막을 Zn 과잉상태로 촉진시켜 산소결핍 등의 결함이 증가하여 저항률이 감소한 것으로 생각된다. 한편, 동작 압력의 감소에 따라 저항률이 감소하는 것은 스퍼터 원자의 산란확률이 감소하여 증착률이 증가하게 되고, ZnO박막은 높은 증착률로 인하여 스퍼터 입자들이 적당한 위치를 찾기 전에 성막이 이루어지고,

비화학적 조성물을 갖게되어 이로 인한 캐리어의 발생으로 저항률이 감소하는 것으로 사료된다.

그림 6은 동작압력 1mtorr, 기판온도 400°C에서 방전전력과 Al₂O₃의 함량에 따른 전기저항률의 관계를 나타내었다.

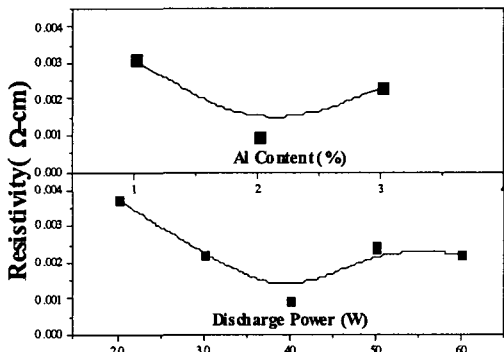


그림 6. 방전전력과 Al₂O₃함량 에 따른 저항률.

그림으로부터 알 수 있듯이 2%의 Al₂O₃함량과 40W의 방전전력에서 가장 낮은 저항률을 보였다. 이것은 전력의 과도한 증가로 인하여 Al 혹은 과잉 Zn 입자가 결정입계에 트랩될수 있는 확률이 높아지고, 3% 이상의 Al₂O₃함량으로 구조적으로 안정화되지 못하여 저항률이 증가한 것으로 생각되며, 앞의 XRD의 결과와 잘 일치하고 있다.

3.3 광학적 특성

일반적으로 ZnO박막의 광 투과율특성은 박막의 두께와 밀접한 관계를 가지고 있다. 즉, 박막의 두께가 증가할수록 광 흡수 및 표면산란, 반사등으로 투과율은 감소하며, 다른 증착조건에는 크게 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있다. 이러한 특성은 ZnO가 약 3.2eV의 energy gap을 갖는 direct band gap semiconductor이기 때문인 것으로 알려져 있다.

그림 7은 기판온도에 따른 광 투과도 스펙트럼을 나타내었다. 그림으로부터 자외선 영역의 optical edge 및 광 투과율이 유사함을 알 수 있다. 본 실험의 경우 여러 증착조건과는 무관하게 40~800nm 영역의 가시광 영역에서 평균 90% 정도

의 투과율을 보이는 일반적으로 알려진 특성과 일치하였다. 저항률이 가장 우수한 증착조건에서의 광 투과율은 90.88% 였다.

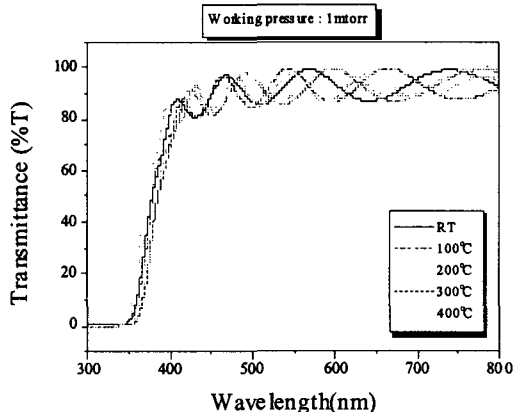


그림 7. 기판온도에 따른 광 투과도 스펙트럼.

4. 결 론

본 연구에서는 PDP용 투명전극의 응용을 위한 ZnO:Al 박막을 제작, 평가하였다. 여러 증착변수를 변화시키며 결정성, 광 투과율, 저항률을 측정하였다. 가장 우수한 특성은 1mtorr의 동작압력, 400°C의 기판온도, 40W의 전력, Al₂O₃함량 2%에서 (002)방향의 우수한 성장, $9.42 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 의 저항률, 90.88%의 투과율을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 (R01-2002-00000342-0)지원으로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] Brian Chapman, "Glow Discharge Process-sputtering and Plasma Etching", A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION.
- [2] Woon-Jo Jeong, Gye-Choon Park, "Electrical and optical properties of ZnO thin film as a function of deposition parameters", Solar Energy Material & Solar Cells, 65, 37-45, 2001