

## 전자빔 조사에 의해 표면열처리된 AZO 박막의 물성변화에 관한 연구

신창호 · 정철우 · 김유성\* · 채주현\* · 김대일†

울산대학교 첨단소재공학부

\* ㈜뉴옵틱스 공정연구소

### A Study on the Properties of AZO Films Surface-annealed by RF Magnetron Sputtering and Electron Beam Radiation

Chang-ho Shin, Cheol-woo Jeong, Yu-sung Kim\*, Ju-Hyun Chae\*, Daeil Kim†

School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

\* New optics Ltd. R&D division, Miryang, 627-803, Korea

**Abstract** Transparent and conductive AZO films were deposited on the glass by using radio frequency (RF) magnetron sputtering with intense electron radiation, simultaneously. After deposition, the effect of electron radiation energy on the optical and electrical properties of AZO was investigated. In XRD measurements, the films irradiated with intense electron beam show the larger grain size than that of the films prepared without electron radiation. Sheet resistance was also dependent on the electron radiation energy, while the optical transmittance in visible wavelength region was not affected seriously by electron radiation. X-ray diffraction, UV-Vis spectrophotometer and four point probes were used to observe the crystallization, optical transmittance and sheet resistance, respectively.

(Received July 1, 2010; Revised July 7, 2010; Accepted July 13, 2010)

**Key word** : AZO, Sputtering, Electron irradiation, Optical transmittance, Sheet resistance

## 1. 서 론

대면적 디스플레이 및 태양전지산업의 발전으로 인하여 가시광이 투과되며 전기전도도가 높은 투명전극 산화물(Transparent Conducting Oxide; TCO) 소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재 디스플레이, 태양전지, 그리고 열반사거울(Heat Mirror) 등의 응용분야에 폭넓게 사용되는 투명전극은 미량의 SnO<sub>2</sub>(5-10 wt. %)가 첨가된 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ITO) 박막이다[1].

그러나 ITO 박막은 원천소재의 높은 가격과 수소 플라즈마 공정에서 나타나는 화학적인 불안전성과 같은 단점이 부각되어 응용분야에 제약이 따른다. 따라서 최근에는 Al이 첨가된 ZnO(AZO) 소재에 대한 연구가 진행되고 있으나, 일반적으로 AZO박막의 가시광 투과도와 비저항(Resistivity)은 첨가된 금속의 종류와 AZO 박막의 결정화(Crystallization)에 영향을 받기 때문에 첨가물 또는 온도조건 변화에 따른

물성 연구와 반응성 Electron Evaporation 과 마그네트론 스퍼터링과 같은 증착 공정에 대한 연구가 주로 이뤄지고 있다[2].

본 연구에서는 Radio Frequency(RF) 마그네트론 스퍼터링을 이용한 AZO 증착과 Ar 플라즈마 내에서 추출된 전자빔을 동시에 기판에 조사하여 전자빔 조사 에너지에 따른 AZO 박막의 결정화와 전기적, 광학적 물성변화를 고찰하였다.

## 2. 실험방법

Fig. 1은 본 연구에서 AZO 증착과 전자빔 표면열처리 공정에 적용된 장비의 구조도이다.

본 장치에 직경이 3 Inch 인 AZO(Al; 2 wt %, ZnO; 98 wt %, 순도 99.99%) 타겟을 장착하였고, 기판과의 거리는 약 5 cm로 일정하게 유지하였다. 두께 100 nm 유리기판(Corning 1737)을 사용하였으

†E-mail : dkim84@ulsan.ac.kr

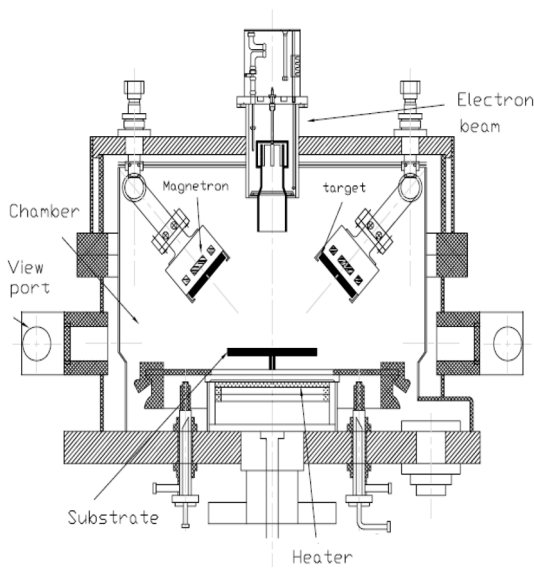


Fig. 1. A schematic diagram of electron beam source and magnetron sputtering system.

며, 기판표면의 불순물을 제거하기 위해 아세톤, 메탄올 순으로 초음파 세척(10분) 후, 마지막으로 고순도(99.9%) 질소가스로 건조하였다. 초기진공을  $7 \times 10^{-7}$  Torr로 배기한 후 고순도 Ar가스를 주입하였다. 증착 조건에서 Ar가스의 유량(15 sccm), RF 파워( $4 \text{ W/cm}^2$ ), AZO 증착율(10 nm/Min)은 일정하게 하고 전자빔 조사에너지를 변화시키며 증착 하였다. 전자빔 소스에 고순도 Ar가스를 주입하고 소스내부의 유도결합플라즈마 코일에 450 W를 인가하여 플라즈마를 유도한 후, 플라즈마 내부의 전자를 박막에 20 분간 충돌시킴으로써 AZO박막의 전기저항 및 가시광 투과도 등의 물성 변화를 유도하였다. 전자빔의 충돌 에너지는 소스 전단 부에 설치된 전자기속용 그리드 전극에 인가된 전압(450 V, 900 V)으로 조절하였다.

실험조건에 따른 AZO 박막의 증착율 변화는 두께 측정기(Dektak 150, Veeco)로 측정하였고, 가시광 투과도와 면저항의 변화는 자외선-가시광선 분광광도계(Cary-100, Varian)와 표면 저항측정기(Loreata-Ep, MCP-T360, Mitsubishi Chemical Co.)를 이용하여 분석하였다. 전자빔 조사에 의한 표면의 젖음성 변화와 박막의 결정화는 실온 접촉각 측정(Phoenix 300-Plus, SEO) 과 X선 회절장치(XRD, Cu-Ka X'pert Pro-MRD, Philips)를 이용하여 측정하였다.

Table 1. Variation of deposition rate as a function of electron energy

Target bias power	Deposition rate (nm/min)
$2 \text{ W/cm}^2$	3.4
$3 \text{ W/cm}^2$	6.7
$4 \text{ W/cm}^2$	10.5

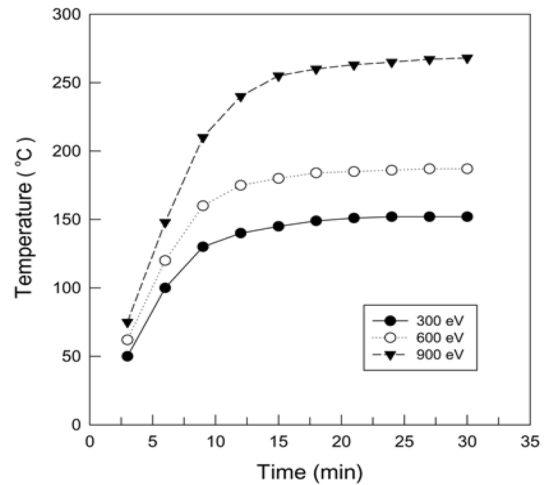


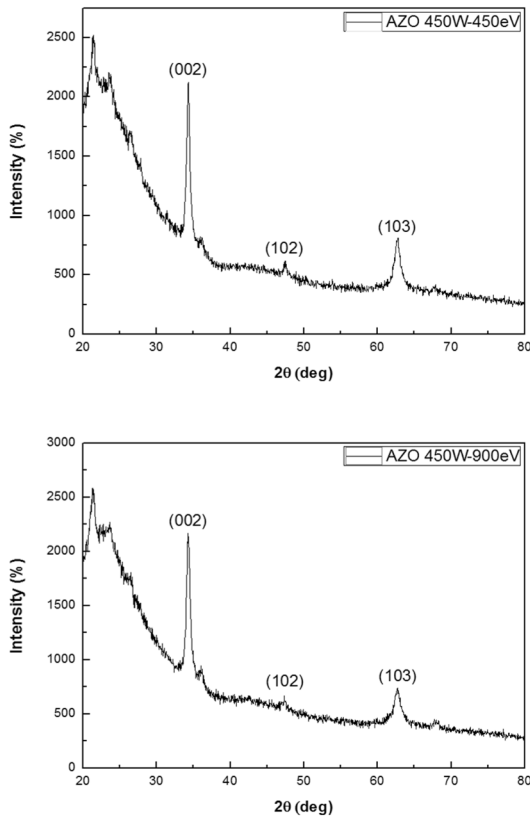
Fig. 2. Variation of substrate temperature with electron radiation energy.

### 3. 결과 및 고찰

Table 1은 AZO 타겟에 인가된 RF 파워밀도 (power density) 변화에 따른 박막의 증착율이다. AZO 타겟에 인가된 RF전력과 증착율은 비례하였고, 본 연구에서는 AZO 타겟에  $4 \text{ W/cm}^2$  를 인가하여 10 nm/min의 증착율을 일정하게 유지하였다.

Fig. 2는 전자-빔 조사 에너지 조건에 따른 AZO 박막의 온도변화를 K-type 열전대를 이용하여 측정한 결과이다. 본 연구에서 박막의 온도는 최대 270°C까지 상승하여 전자빔 조사를 통한 AZO 박막의 표면열처리가 가능함을 알 수 있었다. 모든 전자빔 조건에서 20분 이후에는 온도증가가 포화되는 경향을 보임으로써, 전체 전자빔 표면열처리공정에서 전자빔 조사 시간은 30분으로 일정하게 유지하였다.

Fig. 3은 전자빔 조사 에너지 조건에 따른 AZO 박막의 결정화를 X선 회절장치를 이용하여 분석한 결과를 나타낸 것이다. 본 연구에서 실험한 에너지



**Fig. 3.** XRD pattern as a function of electron radiation energy. (a) With Electron Irradiation at 450 eV, (b) With Electron Irradiation at 900 eV.

범위에서 C축으로(002)면으로의 우선배향 특성을 보였다. Fig. 3에서 측정된 ZnO(002) 피크의 반가폭(Full width half maximum; FWHM) 수치를 이용

하여 계산한 결정립(Grain) 크기의 변화를 Table 2에 나타내었다 [3].

Table 3은 전자빔 조사 에너지 변화에 따른 가시광 투과도, 면저항, Figure of merit(FOM) 변화를 측정한 결과이다. 전자빔을 조사하지 않고 상온에서 RF 스퍼터링으로 증착을 한 AZO 박막의 면저항은 부도체에 근사하였으나, RF 스퍼터링과 전자빔을 동시에 조사하며 증착 한 AZO 박막은 최대 222 Ω/□에서 최저 205 Ω/□의 값을 나타내었다. 전자빔 조사 에너지에 따라서 AZO 박막의 면저항은 변하였으나 박막의 가시광 투과도 결과에는 큰 변화가 나타나지 않았다.

전자빔 조사 조건에 따른 AZO 박막의 전기 및 광학적 물성을 평가하기 위하여 가시광 투과율과 면저항 값을 기준으로 FOM을 구하였다[4, 5]. FOM은 투광성 전극박막의 성능을 평가하기 위한 중요한 지표 중 하나이다. FOM은 아래 식과 같다.

$$FOM = T^{10} / R_s$$

위 식에서 T와 R<sub>s</sub>는 각각 가시광 투과율(본 연구에서는 550 nm 기준)과 면저항을 나타내므로 상대적으로 높은 FOM 값을 갖는 AZO박막이 보다 우수한 전기적, 광학적 특성을 갖는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 전자빔이 조사된 AZO 박막이 순수 스퍼터링 증착으로 제작된 박막보다 높은 FOM 수치를 보임으로써 AZO 박막의 전기전도 및 가시광 투과성이 우수해짐을 알 수 있다.

Fig. 4는 전자빔 조사 에너지에 따른 박막의 접촉

**Table 2.** Variation of grain size as a function of electron energy

Electron beam irradiation energy (eV)	Diffraction peak (°)	Full width half maximum (°)	Grain size (nm)
450	34.2	0.515	16.01
900	34.2	0.562	14.57

**Table 3.** Variation of optical transmittance, sheet resistance and figure of merit (FOM) of AZO films as a function of electron energy

	Sheet resistance (Rs. Ω/□)	Optical transmittance (550 nm)	FOM (Ω <sup>-1</sup> )
RF sputtering deposition (Non- irradiation)	210 <sup>6</sup>	80	0.710 <sup>-7</sup>
With electron irradiation (450 eV)	205	80	5.910 <sup>-4</sup>
With electron irradiation (900 eV)	222	80	5.510 <sup>-4</sup>

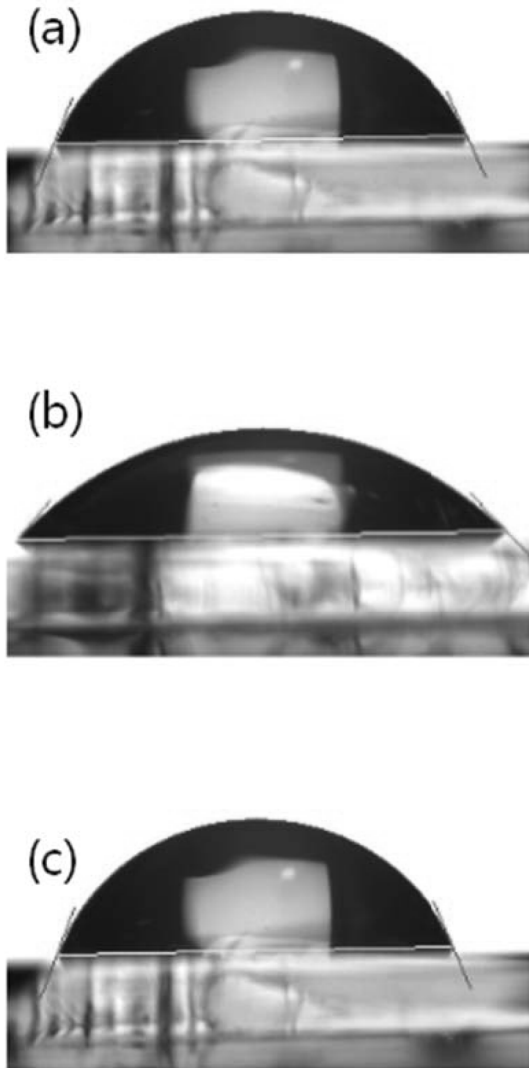


Fig. 4. Variation of contact angle as a function of electron radiation energy. (a) Without Electron Irradiation, (b) With Electron Irradiation at 450 eV, (c) With Electron Irradiation at 900 eV.

각 변화를 측정된 결과이다. 전자빔 조사 없이 스퍼터 증착으로 제작된 박막은 55°의 접촉각을 보였고, 450 eV 전자빔 이 조사된 박막은 48°, 900 eV 전자빔 이 조사된 박막은 가장 높은 67°의 접촉각을 보였다. Fig. 4와 같이 전자빔 조사 에너지에 따른 접촉각 변화 결과는 전자 충돌에 따른 표면개질, 특히 표면거칠기의 변화를 뜻한다 [6]. 일반적으로 스퍼터링으로 증착 된 박막은 2 nm 내외의 평균 거칠기를 가지므로 비교적 높은 55°의 접촉각을 보였고,

450 eV 전자빔 이 조사된 박막은 전자빔의 충돌에 의하여 표면평탄화가 진행되어 48°로 접촉각이 감소하였으며, 900 eV 전자빔이 조사된 박막은 상대적으로 강해진 전자빔 조사 에너지에 의하여 표면이 거칠어져서 소수성을 갖게 되어 67°의 높은 접촉각을 갖는 것으로 사료된다. 이러한 전자빔 조사를 통한 표면거칠기 조절기술을 이용하여 태양전지의 표면을 거칠게 만든다면, 태양전지 표면에 입사되는 태양광을 반사하여 외부로 되돌아 나가는 태양광을 줄일 수 있기 때문에 태양전지의 광 변환효율을 증가시킬 수 있는 중요한 기술이 될 것이다[7].

#### 4. 결 론

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 100 nm의 두께를 갖는 AZO 박막을 유리기판에 증착하고, 선택적으로 제어된 충돌에너지를 갖는 전자빔을 표면에 조사했을 때 표면열처리된 AZO 박막의 다양한 박막물성의 변화를 분석하였다. 실온에서 RF 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 증착 한 AZO 박막에서는 결정립을 확인할 수 없었으나, 450eV의 전자빔이 동시에 조사된 AZO 박막에서는 결정화를 확인할 수 있었다. 또한 전기적 및 광학적 분석에서 전자빔을 조사하지 않고 상온에서 RF 스퍼터링으로 증착을 한 AZO 박막의 면저항은 부도체에 근사하였으나, RF 스퍼터링 증착과 전자-빔 조사를 동시에 실시하며 제작한 AZO 박막은 최소  $205 \Omega/\square$ 의 값을 나타내었다.

#### 5. 후 기

이 논문은 2009년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(2009-0073741).

#### 참고문헌

1. H. S. Jang, D. H. Choi, Y. S. Kim and D. Kim : Optic. Comm., **278** (2007) 99.
2. S. Suzuki, T. Miyata, M. Ishii and T. Minami : Thin Solid Films, **434** (2003) 14.
3. A. K. Kulkarni, Kirk H. Schulz, T. S. Lim and M.

- Khan : Thin Solid Films, **345** (1999) 273.
4. J. H. Park, J. H. Chae and D. Kim : J. Alloys. Comp., **478** (2009) 330.
  5. G. Haacke : J. Appl. Phys., **47** (1976) 4086.
  6. C. Jeong, C. Shin, and D. Kim : J. Kor. Soc. Heat Treat., **23** (2010) 17.
  7. J. S. Yoo : Solar Energy, **84** (2010) 730.