

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 증착된 Al 도핑된 ZnO 투명 전도 산화막의 Ar 유량에 따른 특성

이인환^a · 김덕규^{b*} · 김홍배^c

^a(주)아이피에스 선행개발팀, 평택 450-090

^b공주대학교 그린홈에너지기술연구소, 천안 330-717

^c청주대학교 전자정보공학부, 청주 360-764

(2010년 1월 25일 받음, 2010년 4월 13일 수정, 2010년 4월 16일 확정)

RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 Al 도핑된 ZnO 박막을 Ar 유량에 따라 증착하고 박막의 다양한 특성을 연구하였다. ZnO 박막의 Ar 유량 변화를 통해 고품질 박막을 증착할 수 있었고 Al 도핑된 ZnO 박막에 대한 Ar 유량의 영향을 확인하였다. 모든 Al 도핑된 ZnO에서 80% 이상의 좋은 투과도를 보였다. Hall 측정과 X-ray photoelectron spectrometer 측정 결과, 비저항이 가장 작은 60 sccm에서 가장 작은 Al 도핑 농도를 보였다. Ar 유량에 따른 Al 도핑된 ZnO 박막에서의 전기적인 특성은 Al 도핑 농도보다 산소 공공에 의해 더 영향을 받음을 확인하였다.

주제어 : Al 도핑된 ZnO, 투명 전도 산화물, Ar 유량, 유리기관

I. 서론

투명 전도 산화막(TCO)은 광전 소자와 태양 전지의 기술 발전과 더불어 효율 증가를 위한 다양한 응용 및 연구가 진행되고 있다 [1,2]. 그간의 연구를 통하여 Al-, Ga-, F- 등이 도핑된 ZnO 박막이 낮은 저항성과 가시광선 영역에서의 높은 투과율을 갖음을 확인되었다 [3-6]. 특히, Al 도핑된 ZnO (AZO) 박막은 현재 TCO 물질로서 가장 많이 응용되고 있는 ITO (indium tin oxide)의 유력한 대응 물질로서 많은 연구가 진행되고 있다. 이는 AZO가 ITO에 견줄만한 우수한 전기적, 광학적 특성과 풍부한 매장량으로 인한 낮은 원가, 낮은 제조 비용과 제조의 용이성과 같은 많은 장점을 갖고 있기 때문이다 [7,8]. 또한 AZO 박막은 광전소자의 응용을 위하여 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 높은 증착율의 대면적화가 가능하다 [9]. 동일한 파워와 압력 상에서 Ar의 유량 변화는 스퍼터되는 분자의 양과 밀접한 관계를 갖기 때문에 투명 전도막의 구조적 특성에 영향을 주게 된다. Ar 유량이 과도할 경우 박막의 성장률이 증가하거나, 플라즈마에 의한 박막 표면 제-스퍼터링으로 인한 기관 손상이 발생하고, 벌크 형태의 입자의 결정

에 따라 전기 전도도가 저하될 수 있다. 또한, Ar 유량의 변화에 따른 플라즈마 형성에 대한 분위기 변화로 AZO 박막의 성장에 많은 변화를 가져오며 박막의 구조적, 광학적 그리고 전기적 특성에 영향을 미친다.

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링 장비를 이용하여 다양한 Ar 유량 변화로 증착된 AZO 박막의 구조적, 광학적 그리고 전기적 특성을 분석하고, AZO 박막 구성 성분들과의 상호연관성을 살펴보았다.

II. 실험방법

투명 전도 산화막인 AZO 박막을 Corning #1737 유리 기관위에 RF 마그네트론 스퍼터링 장비를 이용하여 증착하였다. 우선 0.7 mm, 3×3 cm²의 유리 기관을 준비하여, 아세톤, 메탄올, 그리고 탈-이온수에서 각 5분간 초음파 세정을 이용한 클리닝을 마친 후 질소 가스를 이용하여 건조 시켰다. 이후 잔존 수분을 제거하기 위하여 150°C, 1시간 베이킹을 실시하였다. Fig. 1은 AZO 투명 전도 산화막의 제조에 이용된 스퍼터링 장비의 진공 시스템 및 챔버에

* [전자우편] dkkim@kongju.ac.kr

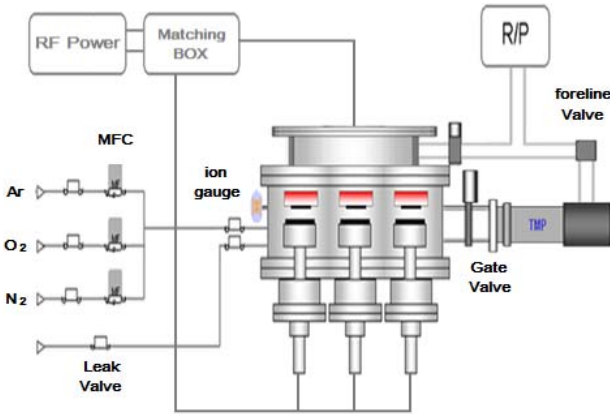


Figure 1. Schematic of RF magnetron sputtering system.

Table 1. Deposition conditions of AZO thin films with different Ar rate.

Target	Al-doped ZnO (2wt%)
Substrate	Glass (corning #1737)
Target-substrate distance [mm]	55
RF power [W]	25
Ar flow rate [sccm]	60, 80, 100
Base pressure [Torr]	2.0×10^{-6}
Working pressure [Torr]	2.0×10^{-2}
Deposition temperature	Room temperature
Film thickness [nm]	250

대한 개략도를 보여 주고 있다.

스퍼터링 타겟으로는 2 wt%의 Al_2O_3 가 도핑된 직경 3"의 디스크 타입 ZnO 타겟이 이용되었다. 타겟과 기판은 55 mm의 거리에 평행 상태로 위치되어 있으며, 대기간의 오염에 대비하여 초기 진공도는 약 2.0×10^{-6} Torr 이하로 진공 배기 이후 Ar 분위기에서 13.56 MHz의 RF 마그네트론 스퍼터링 장비를 이용하여 준비된 유리 기판 위에 증착하였다. 안정된 구조의 박막 증착을 위하여 RF 파워를 25 W로 고정하고, 증착 시간을 변화하여 약 250 nm의 AZO 박막을 증착하였다. 각 시료에 대한 파라미터로서 Ar (순도 99.999%) 가스 유량을 60, 80, 그리고 100 sccm으로 변화하였다. 증착시간은 60 sccm일 때 120분, 80 sccm일 때 50분, 100 sccm일 때 35분이었다. Table 1에 AZO 박막증착을 위한 공정 조건이 나타나 있다.

증착된 AZO 박막은 전계방사-주사전자현미경(FE-SEM)을 이용하여 단면구조와 박막 두께에 대한 측정을 실시하였다. X-선 회절분석기(XRD)를 통하여 결정 구조와 각 위

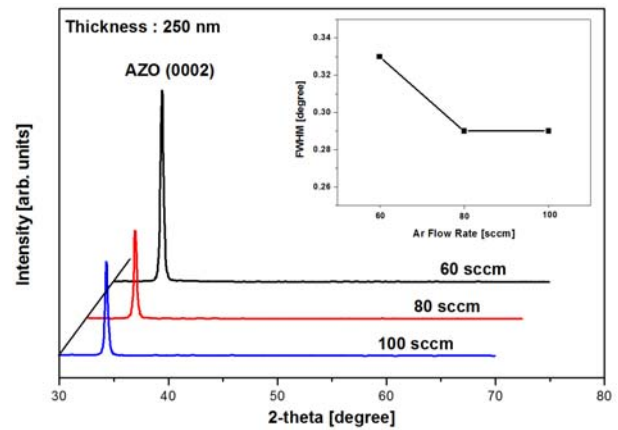


Figure 2. XRD patterns of AZO films with different Ar rates.

상에 대한 우선 배향성을 확인하였다. 광학적 특성 분석으로는 자외선-가시광선-근적외선의 분광분석기를 이용하여 파장 250-1,000 nm의 범위에서의 투과도를 측정하였다. 증착된 AZO 박막의 결합 구성 성분 및 화학 결합의 형태를 X-선 광전자분석기(XPS)를 통하여 측정하였고, 주요 피크에 대한 로렌즈 피팅(fitting)으로 박막의 특성 변화에 따른 화학 결합 변화를 분석하였다. AZO 전도막의 면저항을 포함한 비저항, 캐리어 농도, 그리고 캐리어 이동도 등의 전기적 특성은 접촉식 4-포인트 프로브와 Hall 측정을 통하여 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 Ar 유량 변화에 따른 AZO의 박막의 XRD 결과를 보여주고 있다. Ar 유량에 상관없이 제작된 모든 AZO 박막은 2θ 가 34.4° 인 부근에서 강한 단일 피크를 보였다. 이 피크는 AZO 박막이 AZO 결정의 c-축인 (002) 방향의 우선 배향 결정성을 갖고 성장하고 있다는 것을 보여 주고 있다 [10]. 따라서, 모든 AZO 박막은 (002) 면의 단결정으로 성장 하였음을 확인하였다. 각 Ar 유량별에 따른 결정성을 확인하기 위해 반치폭(FWHM)을 관찰하였다. 60 sccm에서 0.33° 의 다소 높은 수치를 보였으며, 80, 100 sccm에서 0.29° 의 낮은 데이터를 보여줌으로써 Ar 유량이 증가하면서 결정성이 향상되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 각 Ar 유량별에 따른 XRD 피크의 강도는 60 sccm에서 가장 강하였으며, 80, 100 sccm에서는 60 sccm에 비해

1/2배로 감소하였고 두 Ar 유량에서 비슷한 피크 강도를 나타내었다.

Fig. 3은 Ar 유량에 따른 AZO 박막의 단면 구조에 대한 SEM 사진이다. Ar 유량에 상관없이 모든 AZO 박막에서 주상 구조(columnar structure)로 성장하였음을 보여 주고 있다. 이결과는 AZO 박막의 XRD 분석 결과인 c-축 성장과 일치함을 보여 주고 있다.

Fig. 4는 UV-Vis-NIR 분광분석기를 이용하여 250-1,000 nm의 파장대에서 측정한 광학적 투과도에 대한 그래프를 나타내고 있다. AZO 박막의 투과도는 가시광선(400-750 nm) 영역에서 평균적으로 60 sccm에서 84.8%, 80 sccm에서 82.6%, 100 sccm에서 83.3%의 양호한 특성을 보였다. 또한, Ar 유량에 따라 차이는 있지만 380 nm 부근에서 급격한 흡수 곡선을 보이고 있다. 380 nm 부근

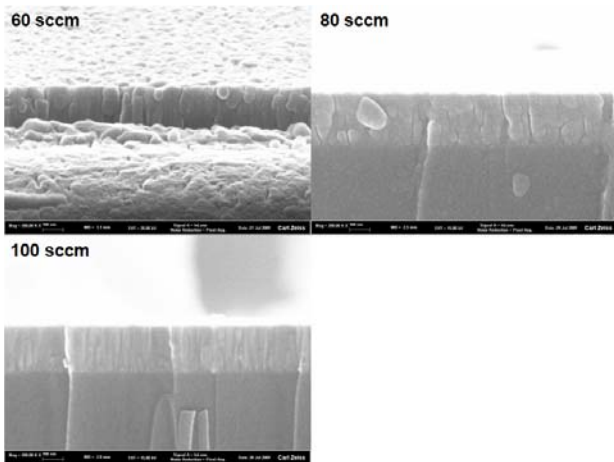


Figure 3. SEM cross-sectional images of AZO thin films with different Ar rate.

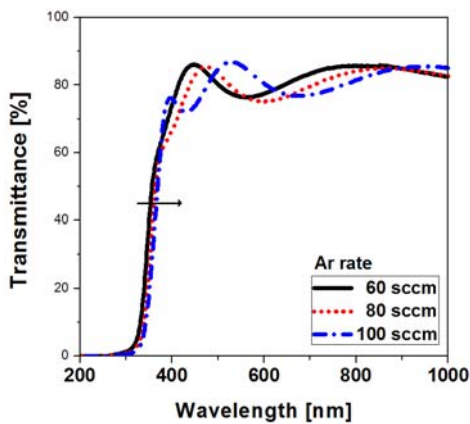


Figure 4. Transmittance spectra of AZO films with different Ar rate.

에서 흡수곡선은 AZO 박막의 광학적인 밴드갭에 의한 것으로 Ar 유량이 증가하면서 흡수곡선이 적색 이동(red-shift)하였다.

AZO 투명 전도 산화막의 Ar 가스의 유량 변화에 따른 전기적 특성을 관찰하기위해 Hall 측정을 실시하였고 Table 2에 나타내었다. Hall 측정을 통하여 Ar 유량이 커질수록 비저항이 증가함을 확인하였다. Ar 유량이 60 sccm에서 $4.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 의 캐리어 농도, $4.2 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 의 이동도 그리고 $3.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항을 갖는 투명 전도 산화막을 확인할 수 있었으며, 낮은 Ar 유량에서 보다 우수한 전기적 특성의 경향성을 보였다. Ar 유량에 따른 비저항 변화는 투과도 흡수곡선의 적색이동 변화와 일치한다. 일반적으로, Hall 측정결과에서 비저항과 캐리어 농도 사이에 반비례 관계를 보인다. 60 sccm, 80 sccm에서는 이런 관계가 나타나는데 100 sccm에서는 저항이 증가하면서 캐리어 농도도 같이 증가함을 보이고 있다. 이는 전하 이동도가 60 sccm, 80 sccm에 비해 상대적으로 많이 낮아서 나타나는 현상으로 판단된다.

Ar 유량이 AZO 박막의 전기적 특성의 변화에 미치는 원인을 확인하기 위하여 XPS 분석을 통한 AZO 투명 전도 산화막의 화학적 결합에 대한 분석을 실시하였다. Table 3은 Ar 가스 유량별 증착된 AZO 박막의 성분비를 나타낸다. 도핑된 Al의 성분비 확인 결과, 80 sccm까지는 증가하다가 100 sccm에서는 다소 감소하였다. 즉, 60 sccm에서 Al 도

Table 2. Electrical properties of AZO thin films with different Ar rate.

Ar rate [sccm]	Carrier concentration [10^{20} cm^{-3}]	Mobility [$\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$]	Resistivity [$10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$]
60	4.3	4.2	3.5
80	3.1	4.0	5.0
100	4.9	1.5	8.5

Table 3. Atomic concentration of AZO thin films from XPS spectra with different Ar rate.

	60 sccm	80 sccm	100 sccm
Al 2p (%)	2.37	3.47	3
Zn 2p _{3/2} (%)	32.64	41.39	41.2
O 1s (%)	64.99	55.14	55.8
O Vacancy (%)	44.64	36.14	29.95

핑양이 가장 작은 2.37%를 나타냈으며 80 sccm에서 가장 많은 도핑양인 3.47%를 나타내었다. Al 도핑양이 증가하면 비저항 값이 감소할 것으로 예상되었으나 실제 결과는 비저항 결과와 일치하지 않는 결과를 보이고 있다. 이 결과는 Al 도핑 원자 이외에도 AZO 박막의 비저항에 영향을 주는 인자가 있음을 알 수 있다. ZnO 박막에서 비저항에 영향을 주는 인자는 Zn 격자간 원자 또는 산소 공공(vacancy)이라고 알려져 있다 [10]. 따라서, 산소 공공의 변화를 살펴보기 위해 O 1s 준위에 대한 로렌츠 피팅을 통하여 산소 공공의 구성비를 분석하였고 Table 3에 나타내었다. 산소 공공의 변화를 살펴보면 Ar 유량이 증가하면서 산소 공공이 감소함을 보이고 있다. 즉, 산소 공공이 감소하면서 AZO 박막의 비저항이 증가하였음을 확인할 수 있었고 AZO 박막의 전기적인 특성은 Al 도핑 양 보다도 AZO 박막 내에서 발생하는 결함, 즉 산소 공공에 의한 것으로 판단된다. Ar 유량 감소에 따른 산소 공공의 증가는 AZO 박막의 결함을 증가시키며 XRD 결정성의 변화와도 일치함을 알 수 있다. 또한, Ar 유량 증가에 따라 결정성 향상에도 불구하고 이동도의 급격한 감소는 산소 원자 증가에 의해 산란 현상이 증가하여 나타난 것으로 판단된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 Ar 유량의 변화에 따른 AZO 투명 전도 산화막의 구조적, 전기적 그리고 광학적 특성에 대하여 분석하였다. 투과도 측정 결과 모든 박막에서 가시광선 영역(400–750 nm)에서 80% 이상의 투과도를 보였다. 또한, AZO 투명 전도 산화막의 전기적 특성과 X-선 광전자분광기의 화학적 결합 성분의 변화를 비교하여 Ar 유량이 감소

함에 따라 비저항의 감소는 산소 공공의 증가에 의한 것을 확인하였다. 본 연구를 통하여 AZO 박막 증착 시 Al 도핑 농도 외에도 산소 공공의 적절한 이용으로 AZO 박막의 전기적인 특성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

참고문헌

- [1] K. Tonooka, H. Bando, and Y. Aiura, *Thin Solid Films* **445**, 327 (2003).
- [2] G. K. R. Senadeera, K. Nakamura, and T. Kitamura, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 5470 (2003).
- [3] 조신호, *한국진공학회지* **18**, 377 (2009).
- [4] 이지수, 김금채, 전훈하, 황보수정, 김도현, 성장모, 전민현, *한국진공학회지* **17**, 23 (2008).
- [5] M. Lorenz, E. M. Kaidashev, H. von Wenckstern, V. Riede, C. Bundesmann, D. Spemann, G. Benndorf, H. Hochmuth, A. Rahm, H. C. Semmelhack, and M. Grundmann, *Solid-State Electron.* **47**, 2205 (2003).
- [6] A. Maldonado, S. T. Guerra, M. M. Lira, and M. L. Olvera, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **90**, 742 (2006).
- [7] K. Ellmer, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 3097 (2001).
- [8] S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar, and K. L. Chopra, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, R17 (2000).
- [9] S. H. Jeong and J.H. Boo, *Thin Solid Films* **447**, 105 (2004).
- [10] Y. M. Lu, W. S. Hwang, W. Y. Liu, and J. S. Yang, *Mater. Chem. Phys.* **72**, 269 (2001).
- [11] L. Li, L. Fang, and X. M. Chen, *Rare Metals* **26**, 247 (2007).

Properties of Al-doped ZnO Transparent Conducting Oxide Films Deposited with Ar Flow Rate by RF Magnetron Sputtering

I. H. Yi^a, D. K. Kim^{b*}, and H. B. Kim^c

^a*Advanced Development Team, IPS Ltd, Pyeongtaek 450-090*

^b*Green Home Energy Technology Research Center, Kongju National University, Cheonan 330-717*

^c*Department of Electronic and Information Engineering, Cheongju University, Cheongju 360-764*

(Received January 25, 2010, Revised April 13, 2010, Accepted April 16, 2010)

Al-doped ZnO thin films were deposited with various Ar flow rate by RF magnetron sputtering, and their properties were studied. A high-quality thin film was obtained by controlling the Ar flow rate, and the influence of the Ar flow rate on the Al-doped ZnO thin film was confirmed. In all Al-doped ZnO thin films, light transmittance had above 80%. Through Hall measurement and X-ray photoelectron spectrometer, the sample of 60 sccm, which had the lowest resistivity, showed the lower Al concentration. This result was attributed to oxygen vacancy rather than Al concentration.

Keywords : Al-doped ZnO, Transparent conducting oxide, Ar flow rate, Glass substrate

* [E-mail] dkkim@kongju.ac.kr