

# ZnO:Al 투명도전막의 열처리특성에 대한 연구

유권규\*, 홍천일\*, 김정규\*, 이형기\*\*, 전춘배\*\*\*, 박기철\*

\* 경상대학교 전자재료공학과 및 항공기부품기술연구센터

\*\* 신평물산 주식회사, \*\*\* 연암공업전문대학

## A Study on the Heat Treatment Effects of ZnO:Al Transparent Conductive Thin Films

Gyeon Gue You\*, Chun Ill Hong\*, Hyung Ki Lee\*\*, Choon Bae Jun\*\*\*, Park Ki Cheol\*

\* Department of Electronic Materials Engineering and Research Center for Aircraft Parts  
Technology, Gyeongsang National University

\*\* Shin Pyung CO., LTD.

\*\*\* Department of Electronics, Yonam College of Engineering

### Abstract

The effect of the heat treatment of the AZO transparent conductive film prepared by rf magnetron sputtering was investigated. The variations of the electrical and optical properties with heat treatment ambient and temperature were studied. After the heat treatment in air above 300 °C, the resistivity of AZO films increased by 1 to 8 orders of magnitude. However, no significant change in the AZO films after the heat treatment in vacuum was not observed.

### 1. 서론

Sn이 도핑된 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ITO), SnO<sub>2</sub>(TO), Al이 도핑된 ZnO(AZO)와 같은 투명도전막들은 디스플레이와 태양 전지를 비롯한 각종 광전자소자들의 투명전극과 창재로서 널리 연구되어 왔다<sup>1-3)</sup>. 특히 ITO와 TO들은 10<sup>-4</sup> Ωcm대의 낮은 비저항과 가시광영역에서 90%이상의 높은 광투과도를 갖고 있어서 이미 많은 분야에서 실용화 되어 있다. 그러나 고온에서의 열적 안정성과 수소플라즈마 분위기에서 열화현상등의 문제점을 가진 것으로 보고되고 있다<sup>4)</sup>. 최근들어 액정디스플레이를 비롯하여 비정질실리콘 트랜지스터로 구동되는 광전소자는 수소플라즈마 분위기에서 400 °C정도의 고온에서 장시간 노출되므로 열처리분위기와 온도에 따른 투명도전막의 비저항이나 가시광에서의 광투과도 특성의 변화에 대한 연구가 중요하다. Al이 도핑된 ZnO 투명도전막은 연구의 시작은 늦었으나 ITO나 FTO에

비견되는 전기적 및 광학적 특성과 저렴한 원재료의 가격 등 많은 장점을 가지고 있을 뿐만 아니라 열적 안정성도 비교적 우수한 것으로 보고된 바 있어서 최근들어 투명도전막으로서 많이 연구되고 있다<sup>5)</sup>. 그러나 여러가지 분위기에서의 열처리효과에 따른 AZO 투명도전막의 전기적 및 광학적 특성의 열적 안정성에 대한 연구는 미미한 편이다. 특히 ITO 투명도전막은 수소플라즈마분위기에서 비저항이 증가하고 광투과도는 감소하는 것으로 보고된 바 있다. AZO 투명도전막은 진공증착법(vacuum evaporation), 화학기상증착법(CVD), 분무열분해법(spray pyrolysis), 스퍼터링법(sputtering)등 다양한 방법으로 제조될 수 있으나 rf 마그네트론 스퍼터링법이 가장 널리 사용되는 일반적인 방법이다<sup>6,7)</sup>.

본 연구에서는 충분한 예비실험을 통하여 10<sup>-4</sup> Ωcm대의 비저항과 가시광에서의 광투과도가 90%정도인 AZO투명도전막을 제조하고 공기, 10<sup>-5</sup> torr대의 진공, 질소가스 분위기 및 수소플라즈마 분위기에서 온도, 시간 등의 조건을 바꾸어 가면서 열처리하고 그에 따른 전기적 및 광학적 특성의 변화를 구하였다.

### 2. 실험 및 측정

Al이 도핑된 ZnO박막은 고주파마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 자체 제작된 4inch 타겟을 이용하여 증착되었다. 기판으로는 코닝 7059글라스를 사용하였다. AZO 스퍼터링용 4 inch타겟은 3 wt%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 ZnO분말에 잘 섞은후 900 °C에서 3시간 동안 화소한 다음, 500 °C에서 4시간 유지한 후 1300 °C에서 3시간 소결하여 제조하였다. Al이 도핑된 AZO막의 제조조건은 표 1에 나타내었다.

표 1. AZO막의 증착조건

Table 1. Deposition Conditions of AZO films

Deposition parameters	Deposition conditions
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> content in a target	3 wt%
Substrate temperature	150 °C
Working pressure	2 mTorr
RF power	150 W
Ambient gas	Only Ar
Initial vacuum	5×10 <sup>-6</sup> Torr
Substrate-target distance	6 cm

상기조건은 막의 증착성과 균질성을 고려하여 기판과 타겟사이의 간격을 6 cm로 고정하고 분위기압은 1 mmTorr에서 20 mmTorr까지, 기판온도는 실온에서 350 °C까지, 고주파 전력은 50 W에서 300 W까지 변화시켜 가면서 제조한 가운데 비저항과 광투과도가 가장 우수한 시편의 제조조건을 나타낸다<sup>[8]</sup>. 상기조건으로 박막의두께를 10,000 Å의 두께로 증착한 후 분당 2 °C의 승온율로 목표 열처리온도까지 증가시킨 후 목표온도에서 30분 및 1시간동안 열처리하였다. 열처리 전후의 막은 X-선회절기를 통하여 구조를, SEM을 통하여 표면형상을 구하였다. 4점측정기를 통하여 면저항을 구하여 비저항을 계산하였으며, spectrophotometer를 통하여 가시광영역에서의 광투과도를 측정하고 이로부터 광학적 밴드갭을 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 대기중에서 열처리온도를 200 °C, 300 °C, 400 °C 및 500 °C로 변화시켜 가면서 30 분간 열처리한 시편들의 x-선 회절패턴을 나타낸 것이다. 그림 1(a)는 열처리전의 증착된 막의 x-선 회절패턴을 나타낸 것으로 육방정계구조를 가지며 (002)면으로 현저하게 성장함을 알수 있었다. 그림 1(b), 그림 1(c) 및 그림 1(d)에서 열처리용 시편들은 두께와 비저항의 값의 변화가 5 %이내인 것을 선택하였으며 두께는 10,000 Å이다. 열처리온도 300 °C에서 (002)면으로의 결정피크가 현저하게 감소하였다가 열처리온도가 400 °C와 500 °C로 증가함에 따라서 (002)면의 결정피크는 증가하여 열처리 전과 비슷하게 되었다. 400 °C 이상에서는 육안으로의 색변화가 관찰되어 투명한막으로부터 연한 노란색으로 변화하였다. 이러한 색변화는 두가지로 생각될수 있다. 공기중의 산소가 AZO막표면에 화학흡착하여 광투과도를 변화시키거나 에너지 밴드의 금지대내에 열처리로 인한 결함형성을 통한 가시광 흡수준위들이 광투과도를 변화시켰기 때문으로 보인다.

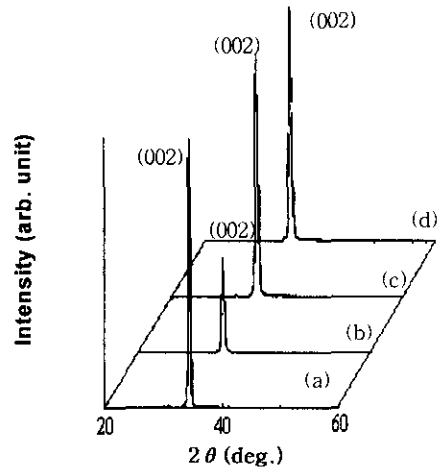


그림 1. 열처리온도에 따른 x-선 회절패턴 ;

(a) 25 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C, (d) 500 °C

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the AZO films heat-treated at different temperatures in air ; (a) 25 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C and (d) 500 °C.

그림 2는 그림 1과 같은 온도에서 5×10<sup>-5</sup>torr의 진공에서 열처리한 시편들의 x-선회절패턴을 나타낸 것이다.

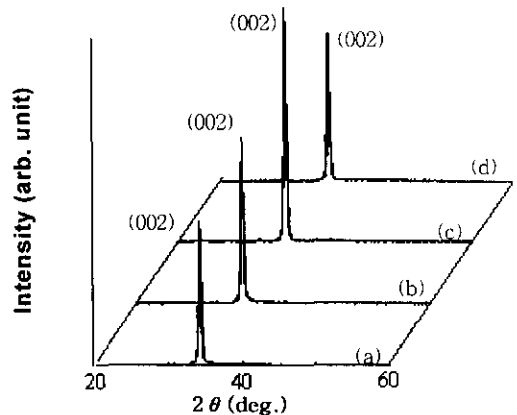


그림 2. 열처리온도에 따른 x-선 회절패턴 ;

(a) 25 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C, (d) 500 °C

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the AZO films heat-treated at different temperatures in vacuum ; (a) 25 °C, (b) 300 °C, (c) 400 °C and (d) 500 °C.

열처리온도가 증가하여 400 °C까지는 (002)면의 결정 피크는 현저하게 증가하였으나 500 °C에서는 오히려 결정피크의 감소가 관찰되었다. 그림 1과 마찬가지로 400 °C이상에서 육안으로의 색변화는 관찰되었으나 공기중에서 열처리된 시편에 비해 미약하였다.

그림 1 및 그림 2의 x-선회절패턴의 결과로 보면 공기중에서 열처리된 시편들의 색변화는 열처리를 통한 결정 인다.내의 결합의 생성보다는 AZO 시편표면과 입계에서 산소의 화학적 흡착에 의한 변화가 더 큰 영향을 미치기 때문에 판단된다. 이결과는 Takata 등<sup>[5]</sup>의 설명과 일치한다.

그림 3은 공기중과  $5 \times 10^{-6}$  torr의 진공중에서 30분간 열처리한 시편들의 4점측정법에 의한 시편들의 비저항의 변화를 나타낸 것이다.

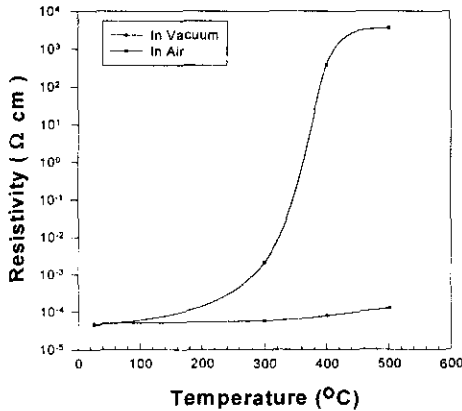


그림 3. 열처리온도에 따른 비저항의 변화  
Fig. 3. Variations of the resistivity of AZO films heat-treated at different temperatures in air and vacuum.

공기중에서 열처리한 AZO막은 열처리온도가 증가함에 따라 비저항은 현저하게 증가하였다. 400 °C이상에서는 4점측정법의 측정 한계를 넘었으므로 평행전극을 증착한 후 다음의 식으로부터 저항을 측정 한 후 비저항을 계산하였다.

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

여기서 R은 저항을,  $\rho$ 는 비저항을, l은 전극 간격을, A는 단면적을 나타낸다. 비저항의 현저한 증가는 AZO 시편표면과 입계에서의 산소의 화학흡착에 기인하는 것으로 보고되어 있다<sup>[4,5]</sup>. 같은 조건으로 진공에서 30분간 열처리한 시편의 비저항의 변화를 나타낸 것이다. 열처리온도가 500 °C까지 증가하여도 비저항의 변화는 거의 없었다. 이것은 공기중에서의 열처리로 인

하여 비저항이 크게 증가하는 것이 AZO 시편표면과 입계에서의 산소의 화학적 흡착에 기인한다는 것을 확인시켜 준다. Takata 등<sup>[5]</sup>은 순수한 ZnO막으로 400°C까지 열처리한 경우 AZO막과는 달리 비저항이 2승정도 증가하는 것을 관찰하였다. 이러한 결과는 비 화학양론적인 조성에 기인한 전기전도기구보다는 외인성불순물이 Al의 도핑에 의한 전기전도기구가 훨씬 안정됨을 보여주는 것이다.

그림 4는 공기중에서 열처리한 시편들의 열처리온도에 따른 광투과도 특성의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 광투과도는 감소하였다. 광투과도의 감소는 열처리에 일어나는 색변화와 일치하는 결과로 보인다.

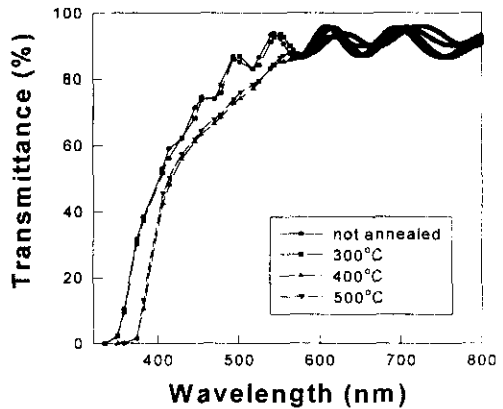


그림 4. 열처리온도에 따른 광투과도특성의 변화  
Fig. 4. Dependence of transmittances of AZO films on heat treatment temperature in air.

그림 5는 진공중에서 열처리한 시편들의 열처리온도에 따른 광투과도 특성의 변화를 보인 것이다. 광투과도의 큰 변화는 나타나지 않았다.

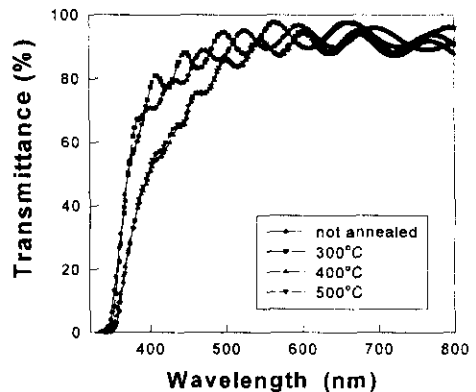


그림 5. 열처리온도에 따른 광투과도특성의 변화  
Fig. 5. Dependence of transmittances of AZO films on heat treatment temperature in vacuum.

공기중에서 열처리한 시편과 마찬가지로 400 °C 이상의 열처리 온도에서 400 nm에서 500 nm까지의 단파장대에서 광투과도의 감소가 현저하게 나타났다.

#### 4. 결론

$10^{-4}$  Ωcm대의 비저항과 가시광에서 90 %이상의 광투과도를 가진 AZO 투명도전막을 공기중 및 진공중에서 열처리하였다. 대기중에서 열처리한 시편은 열처리 온도가 400 °C 이상으로 증가함에 따라 비저항이 현저하게 증가하여 500 °C에서의 비저항은  $3.7 \times 10^3$  Ωcm 였으나 진공중에서 열처리한 시편은 열처리온도와 무관하게 비저항이 거의 일정함을 나타내어 비저항 변화가 열처리중의 산소의 화학적 흡착과 관계가 있음을 나타내었다. 열처리온도에 다른 비저항의 변화와는 달리 광투과도의 변화에서는 공기중 및 진공중에서 400 °C 이상에서 열처리한 AZO 투명도전막의 광투과도가 400 nm에서 500 nm의 단파장영역에서 감소함을 보였다.

AZO 투명도전막의 용용을 고려하여 400 °C 정도의 온도에서 아르곤 및 수소플라즈마 분위기에서의 열처리 효과에 대한 실험을 진행중이며 순수한 ZnO 투명도전막에 대한 열처리 효과도 연구중에 있다.

#### 참고문헌

- [1] T. Nagamoto, Y. Maruta and O. Omoto, "Electrical and optical properties of vacuum evaporated indium tin oxide films with high electron mobility," Thin Solid Films, 192, pp.17-25, 1990.
- [2] R. G. Goodchild, J. B. Webb and D. F. Williams, "Electrical properties of highly conducting and transparent thin films of magnetron sputtered SnO<sub>2</sub>," J. Appl. Phys., 57(6), pp. 2308-2310, 1984.
- [3] Z. C. Zin, I. Hamberg and C. G. Granqvist, "Optical properties of sputter-deposited ZnO:Al thin films," J. Appl. Phys., 64(10), pp. 5117-5138, 1988.
- [4] T. Minami, H. Sato, H. Nanto and S. Takada, "Heat treatment in hydrogen gas and plasma for transparent conducting oxide films such as ZnO, SnO<sub>2</sub> and indium tin oxide," Thin Solid films, 176, pp.277-282, 1989.
- [5] S. Takata, T. Minami and H. Nanto, "The stability of aluminum-doped ZnO transparent electrodes fabricated by sputtering," Thin Solid Films 135, pp.184-187, 1986.
- [6] T. Minami, H. Nanto and S. Takada, "Highly conductive and transparent aluminum doped

zinc oxide thin films prepared by r.f. magnetron sputtering, Jpn. J. Appl. Phys., pp. L280-L282, 1984.

- [7] T. Minami, H. Nanto and S. Takata, "Optical properties of aluminium doped zinc oxide thin films prepared by r.f. magnetron sputtering, Jpn. J. Appl. Phys., 24(8), pp. L605-L607, 1985.
- [8] Ki Cheol Park, Dae Young Ma and Kun Ho Kim, "The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering," Thin Solid Films 305, pp.201-209, 1997.