

RF-Sputtering 법을 이용한 ZnO:Al 박막의 후 열처리에 따른 특성 변화

이동진, 이재형, 송준태*
 군산대학교, 성균관대학교*

Effect of Post annealing of ZnO:Al films produced by RF-Sputtering

Dong-Jin Lee, Jae-Hyeong Lee, Jun-Tae Song*
 Kunsan Nat Univ, Sungkyunkwan Univ*

Abstract : 투명전극으로 사용되는 ITO는 우수한 전기적, 광학적 특성으로 인하여 널리 사용되고 있다. 하지만, ITO는 저온공정의 어려움과 ITO의 원료물질인 In의 수급이 불안정하여 원자재의 가격이 높고, 수소 플라즈마에 노출시 열화로 인한 광학적 특성의 변화가 문제점으로 지적되고 있다.

본 논문에서는 ITO 투명전극을 대체하기 위한 실험으로 Al 이 도핑된 ZnO(ZnO:Al) 박막을 상온에서 유리기판 위에 RF 마그네트론 스퍼터 법을 이용하여 제조하였다. 증착된 박막은 ITO물질을 대체하기위한 투명전극으로의 응용을 위해 후 열처리를 실시하였다. 설정된 열처리 온도는 각각 400도와 300도로 설정하였고 열처리 시간에 따른 변화를 관찰하였다.

열처리된 시편은 각각 XRD, SEM, Hall, U/V 측정을 하여 변화를 관찰하였다.

Key Words : TCO, ZnO:Al, RF Sputtering, Heat treatment, optical property, electrical property

1. 서론

현재 태양전지나 평판 디스플레이 등의 투명전극과 같은 광전자 소자에 사용되어지는 TCO(Transparent conductive oxide)는 가시광 영역에서 투명하면서 비저항이 낮아 전극물질의 역할을 하는 막을 말한다. 이 TCO는 주로 안정성과 우수한 전기적 특성 때문에 금속 산화물 박막의 한종류인 ITO, SnO₂, ZnO계의를 사용하고 있으며, 이중 우수한 투과도(~90%, 550nm)와 낮은 비저항(~2×10⁻⁴) 등의 값을 갖는 ITO(indium tin oxide)가 가장 많이 사용되어지고 있다.[1] 하지만 이러한 우수한 특성을 갖는 ITO는 In의 수급이 불안정 하고 가격이 높은등의 문제점이 있다. 또한 ZnO필름보다 에칭이 어렵고 디스플레이에 적용될시 약 400℃정도의 온도와 H₂플라즈마에 노출이 되는데 일반적으로 ITO나 금속산화물 박막은 이러한 분위기에 서 열화현상등의 문제점을 가진 것으로 보고되고 있다.[2] 그러나 Al₂O₃를 도핑한 ZnO:Al 박막의 경우 ITO 박막등의 경우에 비해 비교적 저렴한 원가와 광학적 특성 또한 열적 안정성도 우수한 것으로 보고되어 현재 ZnO에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.[3]

ZnO 박막의 제조법으로는 스퍼터링법 (Sputtering), 진공 증착법 (Vacuum evaporation), 화학 기상증착법 (CVD)등의 다양한 방법이 있으나 가장 널리 사용되는 방법으로는 스퍼터링법이 있다.

본 논문에서는 위에서 언급한것과 같이 실제 태양전지 나 디스플레이의 공정시 약 300~400℃의 온도에서 노출 되는데 이에따른 열적 특성 변화를 관찰하기위하여 스퍼터링법으로 제조한 ZnO:Al 박막을 각각 300도와 400도에서 시간을 달리하여 그 특성을 조사하였다.

2. 실험

본 실험에서 사용된 제작 물질로는 ZnO 에 2.5wt.%의 Al₂O₃가 함유된 세라믹 타겟(ESC, USA, 99.99%)이 사용되었으며, RF 마그네트론 스퍼터 장비를 이용하여 ZnO:Al 박막을 제조하였다.

우선 ZnO:Al 박막 제조에 사용된 기판 재료는 Corning 7059 Glass를 사용하였고 열처리 실험에 사용된 박막은 R.F 파워를 이용하였으며, 완성된 박막의 비저항은 3.76⁻⁴ ohm-cm이다. 이때 실험에 사용된 ZnO:Al 박막의 두께는 모두 약 1μm로 제조하였다. 제조된 ZnO:Al 박막은 각각 300도와 400도에서 열처리되는 시간을 조정하였고 이때 열처리 분위기는 대기상태에서 진행하였다.

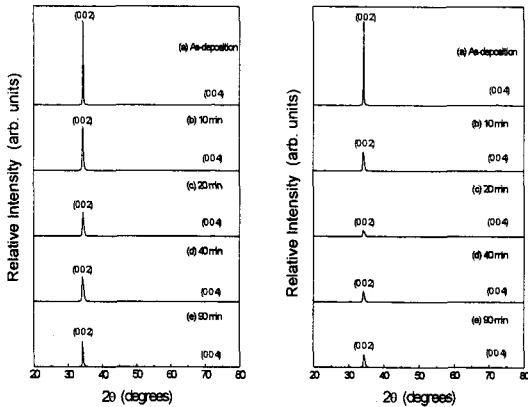
표 1은 ZnO:Al 박막의 제조조건과 그후 열처리 공정 조건을 나타낸 것이다.

표 1. ZnO:Al 박막의 제조와 후 열처리 조건

Deposition parameter	Condition
T - S distance	7cm
Sputtering Power	170W
Working pressure	2mT
Substrate temperature	Room temperature
Heat treatment Condition (in Air)	
Heat temperature	Time (min)
300℃	10, 20, 30, 40, 60, 90
400℃	

3. 결과 및 검토

그림 1은 제조된 ZnO:Al 박막을 각각의 온도에서 시간 변화에 따라 처리된 상태의 XRD 분석을 하여 나타낸 그림이다.



(a) 300°C in Air (b) 400°C in Ar

그림 1. 열처리온도와 시간에 따른 ZnO:AL 박막의 XRD 분석

그림 1에서 알 수 있듯이 박막의 피크는 열처리 온도와 열처리 분위기에 관계없이 (002) 면의 우선 배향성을 보이지만, 열처리 온도의 상승과 열처리되는 시간이 점차 증가함에 따라 피크의 세기는 현저히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 증착된 박막과 이에 사용된 기관과의 다른 열팽창 계수의 차이로 발생한 것이라 생각된다. 박막의 평행한 압력과 기관의 수직인 방향으로 발생하는 팽창력으로 기계적인 응력이 발생, 피크의 세기가 감소할 수 있는데 박막에 가해지는 응력의 증가는 박막 내부의 결정격자에 전위 등의 증가를 수반한 결정변형을 초래할 수 있고 이는 곧 결정의 배향성을 감소시킬 수 있다.

그림 2는 증착된 ZnO:Al 박막을 Hall 측정을 하여 열처리 조건에 따른 비저항의 변화를 각각 나타낸 그림이다.

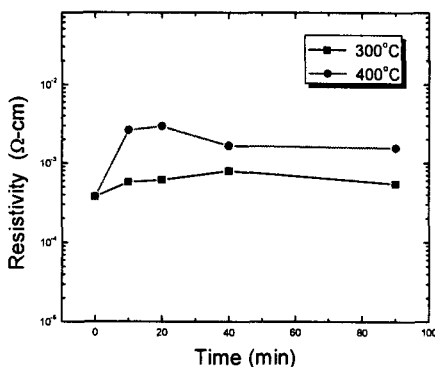


그림 2. 열처리된 ZnO:AL 박막의 XRD 비저항 변화

그림 2에서 나타낸 것을 보면 열처리 온도와 시간이 증

가함에 따라 비저항의 변화가 점차 증가하였는데 특히 400도에서 실시한 값은 300도에서 처리된 값보다 현저히 증가된 것을 볼 수 있다. 이러한 비저항의 증가는 ZnO:Al 박막의 표면과 일계에서의 산소의 화학흡착에 기인하는 것으로 보고 되고 있다. [2] 또한 300도 온도에서의 열처리된 ZnO:Al 필름의 비저항값은 모두 10^4 의 값을 갖지만 400도에서 처리된 필름은 필름내의 미세구조의 변화나 막내의 조성이 화학양론적으로 변화가 300도보다 심해져 비저항의 변화가 큰 것이라 생각된다.

4. 결론

본 연구의 목적은 실제 태양전지나 디스플레이의 공정 시 분위기나 온도 등의 조건에서 특히 열적 안정성이 중요하다. 따라서 실제 노출되는 온도인 약 300~400°C의 온도에서 열적 특성 변화를 관찰하기 위하여 실험 하였다.

먼저 스퍼터 법으로 제조한 ZnO:Al 박막을 각각의 적용 온도인 300도와 400도의 온도에 노출되는 시간의 변화에 따른 특성변화를 조사하였으며, 이때 분위기는 대기상태에서 실시하였다.

각각 300도와 400도에서 실험된 박막들은 XRD 측정결과 온도 및 시간에 관계없이 모두 (002) 방향의 우선성장 되었지만 온도와 시간이 증가함에 따라 결정 성장이 감소하였는데. 이는 전기적 특성에게 또한 영향을 준 것을 알 수 있다. 300도에 실험된 필름들은 대체로 10^4 대였고, 400도에서 실시된 필름들은 300도에서 실험된 필름에 비해 현저히 비저항이 증가하는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원(R-2005-7-147) 주관으로 수행된 과제임.

참고 문헌

- [1]. H.L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, and C. Jagadish, Semiconduction Transparent Thin Films, Insitute of Physics Publishing, Bristol and Philadephia, 1995
- [2]. T. Minami, H. Sato, H. Nato and S. Takada, "Heat treatment in Hydrogen gas and plasma for transparent conduction oxide films such as ZnO, SnO₂ and indium tin oxide", Thin Solid films, 176, pp. 227-282, 1989
- [3]. S. Takata, T. Minami and H. Nato, "The stability of aluminium-doped ZnO transparent electrodes fabricated by sputtering", Thin Solid films 135, pp. 184-187, 1986