

## XPS 분석에 의한 AZO 박막의 전기전도 메커니즘 해석

진은미, 김경민, 박춘배

원광대학교 전기전자 및 정보공학부

### Electric conduction mechanism Analysis of AZO Thin Films using XPS Measurement.

Eun-Mi Jin, Kyeong-Min Kim, Choon-Bae Park

Wonkwang Univ. School of Electrical Electronic and Information Engineering.

**Abstract :** Aluminisum-doped zinc oxide (AZO) films are attractive materials as transparent conductive electrode because they are inexpensive, nontoxic and abundant element compared with indium tin oxide (ITO). In our paper, AZO films have been deposited on glass (corning 1737) substrates by RF magnetron sputtering. The AZO film was post-annealed at 600 °C, 800 °C for 2 hr with N<sub>2</sub> atmosphere, respectively. We investigated that the electric properties and qualitative analysis of AZO films, which measured using the methods of Hall effect, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

**Key Words :** AZO, RF magnetron sputtering, Post-annealing, Hall effect, XPS

### 1. 서 론

IT 산업의 급속한 발전과 함께 PDP, LCD, OLED 등의 Display 산업과 광산업에 필수적인 투명전극용 재료의 개발에 대한 노력이 활발하게 이루어지고 있으며, 이러한 투명 전극의 개발은 새로운 대체 에너지원인 태양전지 개발에도 필수적이라고 할 수 있다[1]. 1984년 T.Minami에 의해 AZO 박막의 전기전도도 해석을 위한 구조론이 발표된 이후, AZO 박막에 대한 전기전도도 구조에 대한 의견이 정론화 되지 못하였다. 특히 열처리에 따른 AZO 박막의 전기전도도에 영향을 미치는 원인으로 W-J Lee는 Zn로, Z. L. Pei와 V. Musat등은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 판단하고 있다[2-4].

따라서, 본 연구에서는 RF magnetron sputtering법을 이용하여 AZO 박막을 제조하고, 열처리 온도에 따른 전기적 특성을 분석하였다. 또한 XPS 분석을 통해 Zn, Al, O의 결합에너지를 측정하여, AZO 박막 내의 전기전도도에 영향을 미치는 미세구조를 해석하였다.

### 2. 실험

본 연구에서는 2wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 ZnO target을 이용하여 RF magnetron sputtering법으로 AZO 박막을 제조하였다. Sputtering 증착조건은 초기 진공도 8.0×10<sup>-6</sup> Torr로 하였고, RF power는 150 W로 하였으며, 분위기 가스는 아르곤 45 sccm으로 설정하였다. 표 1에 AZO 박막의 증착을 위한 sputtering 조건이 정리되었다. 이렇게 증착된 AZO 박막의 전기적 특성 향상을 위해 챔버내에서 in-situ 열처리를 실시하였다. 열처리는 질소분위기에서 Zn가 활성화하기 시작하는 430 °C보다 높은 600 °C와 800 °C에서 2시간 동안 각각 진행하였고, 열처리 후에는 자연냉각을 실시하였다.

제조된 AZO 박막의 전기적 특성은 Hall 효과 측정(HL5500PC)을 이용하여 상온에서 측정하였고, AZO 박막 내 원소들의 성분 분석과 결합에너지는 XPS 분석(ESCA-LAB250)을 통해 이루어졌다.

### 3. 결과 및 고찰

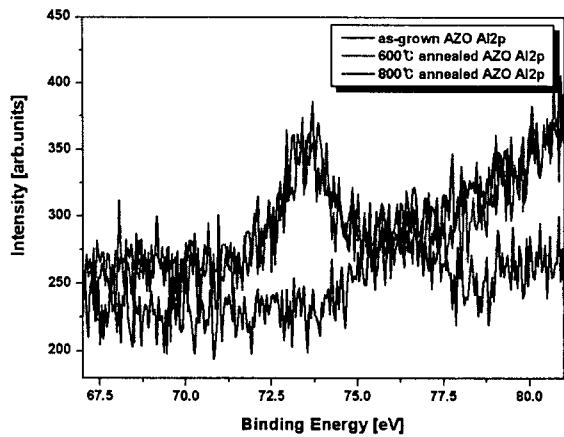
표 2는 AZO 박막의 hall 효과 측정 결과를 나타낸 것이다. 600 °C, 800 °C 에서 열처리한 AZO 박막의 비저항은 각각 7.54×10<sup>-3</sup> Ωcm, 1.74×10<sup>-3</sup> Ωcm 이고, as-grown AZO 박막의 비저항 1.05×10<sup>-2</sup> Ωcm 보다 약 10배 감소하였다. 또한 600 °C, 800 °C에서 열처리한 AZO 박막의 캐리어 농도는 2.07×10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>, 8.00×10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup> 로 as-grown AZO 박막의 캐리어 농도인 1.81×10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>보다 증가하였으며, 이동도는 as-grown AZO 박막의 3.29 cm<sup>2</sup>/Vs 에서 600 °C, 800 °C 에서 열처리한 AZO 박막의 3.99 cm<sup>2</sup>/Vs 와 4.49 cm<sup>2</sup>/Vs 로 다소 증가 하였다.

표 1. AZO 박막의 sputtering 증착조건.

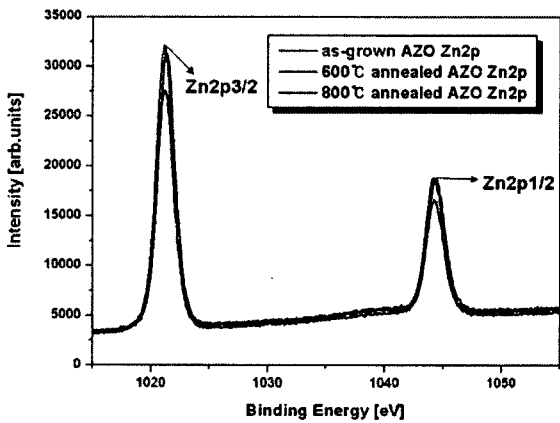
파라미터	공정조건
기판	glass(corning 1737)
스퍼터 타겟	AZO 5N
초기 압력	8.0×10 <sup>-6</sup> Torr
작업 압력	15 mTorr
RF power	150 W
Pre-sputtering 시간	5 min
증착시간	4 hr
기판온도	500 °C

표 2. 열처리 전, 후 AZO 박막의 hall 효과 분석.

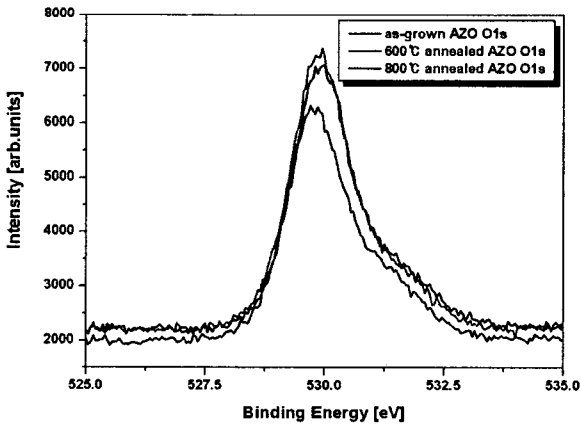
	비저항 [Ωcm]	캐리어 농도 [cm <sup>-3</sup> ]	이동도 [cm <sup>2</sup> /Vs]
as-grown AZO	1.05×10 <sup>-2</sup>	1.81×10 <sup>20</sup>	3.29
600 °C annealed AZO	7.54×10 <sup>-3</sup>	2.07×10 <sup>20</sup>	3.99
800 °C annealed AZO	1.74×10 <sup>-3</sup>	8.00×10 <sup>20</sup>	4.49



(a)



(b)



(c)

그림 1. AZO박막의 XPS 분석 (a)Al2P, (b)Zn2p, (c)O1s.

그림 1은 AZO 박막의 XPS 분석 결과를 보여준다. 침입형 자리에 위치한 원소의 포텐셜 에너지는 치환형 위치에 자리한 포텐셜 에너지 보다 작기 때문에, 결합에너지가 작아지게 된다. 그림 1의 (a)를 통해 Al2p의 결합 에너지를 확인할 수 있는데, 600, 800 °C에서 열처리한 AZO 박막의 Al2p의 결합에너지는 각각 74.3 eV와 76.3 eV로 as-grown AZO 박막의 Al2p 결합에너지 73.7 eV보다 증가하였다. 따라서 침입형 Al 이 활성화 에너지를 통해 Zn 자리로 치환된 것으로 판단된다[3].

그림 1의 (b) Zn2p와 (c) O1s의 결합에너지는 AZO 박

막을 열처리를 실시함으로써 다소 감소됨을 확인하였다. 이러한 현상은 높은 열에너지를 통해 Zn 와 O 가 부분적으로 분리되어 침입형 Zn 와 산소 공공의 양을 증가시킨 것으로 판단된다.

표 2의 Hall 측정을 통해 열처리된 AZO 박막의 비저항이 감소하는 거시적 분석과 XPS 분석을 통한 미시적 해석의 결과를 바탕으로 600, 800 °C 열처리를 한 AZO 박막은 as-grown AZO 박막 보다 비저항이 감소함을 확인하였다. 이러한 비저항의 감소는 열처리를 통해 불순물로 작용하고 있던 침입형 Al 이온이 활성화 에너지를 받으면서 Zn 위치로 치환되고, 결과적으로 Al 의 결합에너지가 매우 커진 것으로 판단된다. 또한, 열처리를 통해 Zn 와 O 의 결합에너지가 작아지면서 침입형 Zn 와 산소 공공이 다소 증가하여 AZO 박막의 전기전도도에 영향을 끼친 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구는 RF magnetron sputtering법으로 AZO 박막을 제조하고 600, 800 °C 질소분위기에서 2시간 동안 in-situ 열처리를 실시하여, 열처리에 따른 전기전도도 향상을 분석하였다. XPS 분석에서 AZO 박막의 전기전도도 향상은 AZO 박막의 스트레스 완화보다는 Al<sub>Zn</sub>, Zn<sub>i</sub> 그리고 O<sub>v</sub> 에 의한 것임을 확인하였다. 특히, 열처리를 통한 비저항의 감소는 침입형 Al 이온이 열처리에 의해 활성화 에너지를 받아 Zn와 치환되면서 도전을 향상에 기여한 것으로 판단된다. 이는 향후 활성화 에너지에 따른 Al의 거동분석에 있어서 매우 유용한 연구결과로 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신인력양성사업의 연구결과로 수행되었음.

#### 참고문헌

- [1] Akhlesh Gupta, Alvin D. Compaan, "All-sputtered 14% CdS/CdTe thin-film solar cell with ZnO:Al transparent conducting oxide", Appl. Phys. Lett., Vol. 85, No. 4, P. 684, 2004.
- [2] V. Musat, B. Teixeira, E. Fortunato, R.C.C. Monteiro, "Effect of post-heat treatment on the electrical and optical properties of ZnO:Al thin films", Thin Solid Films, Vol. 502, No. 1, P. 219, 2006.
- [3] W. J. Lee, C. R. Cho, K. M. Cho, S. Y. Jeong, "Rapid thermal annealing effect of Al-doped ZnO thin films", J. Korean Phys. Soc., Vol. 47, P. 296, 2005.
- [4] Z. L. Pei, C. Sun, M. H. Tan, J. Q. Xiao, D. H. Guan, R. F. Huang, L. S. Wen, "Optical and electrical properties of direct-current magnetron sputtered ZnO:Al films", J. Appl. Phys., Vol. 90, No. 7, P. 3432, 2001.