

DC/RF 마그네트론 스퍼터링으로 제작한 Al:ZnO 투명전도성 산화막의 광학적 특성

이봉주\*, 신백균\*\*, 남광우\*\*\*, 송진호#, 김용혁##, 김용운###  
 남서울대학교\*, 인하대학교\*\*, 유한대학\*\*\*, 세종기술주식회사#, 경원대학교##, 세경대학###

Optical properties of the Al:ZnO transparent conducting oxide films prepared by DC/RF Magnetron Sputtering Method

B. J. Lee\*, P. K. Shin\*\*, K. W. Nam\*\*\*, J. H. Song#, Y. H. Kim##, Y.W. Kim###  
 Namseoul Univ.\*, Inha Univ.\*\*, Yuhan Coll.\*\*\*, Sejong Co.#, Kyungwon Univ.##, Saekyung Coll.###

**Abstract** - Low cost TCO(Transparent Conductive oxide) thin films were prepared by 6" DC/RF magnetron sputtering systems. For the AZO preparation processes a 99.99% AZO target (Zn: 98 wt.%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2 wt.%) was used. In order to verify the optical properties of the AZO thin films, the transparency was tested with sputtering conditions using UV-visible spectroscopy. As a result, we got the transmittance properties over 80% and low resistivity in the sputtering conditions of DC 200[W], Ar 30 [sccm], 1 [mtorr], 20 [min].

캐리어 이동도 증가로 인한 낮은 비저항, 화학적 안정성 등 플라즈마 내에서 안정한 ZnO 투명전도막을 제작할 수 있다. 그에 따라서 금속 dopant를 사용하여 제조한 투명전극은 전기·광학적 특성이 우수하지만, 현재까지 안정된 투명전극은 개발되지 않고 연구단계에만 머물러 있다. 본 연구에서는 박막을 형성하기 위해 아텍시스템(A-Tech system Co. Ltd.)의 도움을 받아 신뢰성 있는 6" DC-RF sputter를 이용하여 투명전극을 제조하였다. 또한 최적공정조건 수립과 더불어 재료 조성 설계를 통한 향후 투명전극의 활용성을 더욱더 크게 하기 위한 것을 목적으로 한다. 그림1은 본 실험에 활용될 예정이며, 실제 제품 생산이 가능한 4×6" sputtering system을 나타낸 것이다.

1. 서 론

인광물질계통의 무기물로 이루어진 발광소자(LED: Light Emitting Diod)의 경우 구동전압이 교류 200[V]이상 필요하고, 소자의 제작방법상 대형화가 어렵고 청색발광이 어려우며 가격이 비싸다는 단점이 있다. 그러나 유기물로 제작된 전계발광(EL: electroluminescence)소자는 유기물의 합성경로가 다양하고 합성된 분자의 성질이 그대로 나타나므로 청색발광이 용이하며 건식화공정이 간단하여 유기발광소자는 각광을 받고 있는 실정이다.[1] 본 논문에서는 유기발광소자의 Anode전극으로 ITO전극의 대체전극에 대한 것이다.

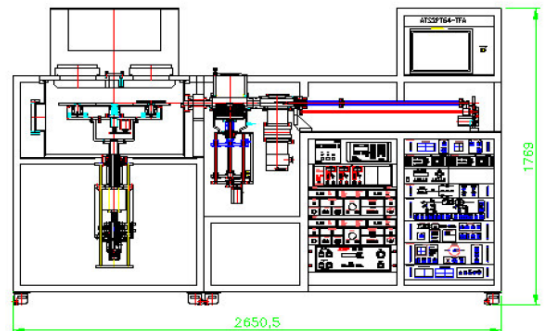
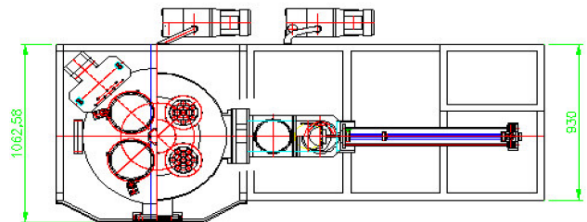
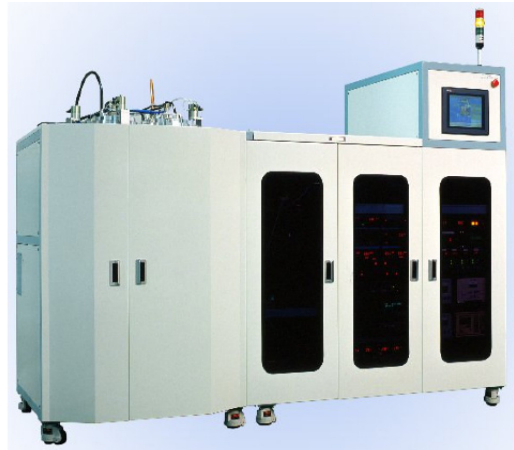
전세계적으로 디스플레이 산업과 전자 산업은 급성장을 하였으나, 이들 산업에서 가장 많이 사용되고 있는 투명전극(TCO; transparent conducting oxide) 재료로 ITO(Indium-Tin-Oxide)가 널리 사용되고 있다. 이는 광학적 특성과 전기적 특성이 매우 우수하지만, 원료 물질중의 하나인 인듐(indium)의 매장량이 제한되어 있기 때문에 생산단가가 매우 높고, 전체 소자 제작에 있어서 반드시 거치게 되는 수소 플라즈마에 노출되는 경우 열로 인해 특성이 심하게 변화된다는 단점들을 보인다. 그럼에도 불구하고 투명전도체 기술분야의 핵심소재중의 하나인 인듐은 100% 전량 수입하고 있다. 현재 ITO박막이 세계시장 수요(추정 : 500만m<sup>2</sup>/year)의 90%이상을 차지하고 있으며, 전세계 ITO 수요 1,500만톤 규모의 대부분은 일본과 중국에서 생산되고 있고 인듐의 상당량이 일본 및 한국에서 디스플레이의 투명전극 재료로 사용되고 있다. 따라서 이에 적합한 저가의 투명전도막에 대한 TCO박막 재료 개발이 가속되고 있는 실정이다. 현재 투명전극 대체 재료에 있어서 가장 많이 알려져 있는 ZnO 박막은 저가액 제작이 가능하고, 환원성 분위기에서 화학적 안정성이 우수하며, 고온에서의 열적 안정성 및 독성이 없는 원소로 구성되어 있기 때문에 새로운 투명전극으로서 매우 주목을 받고 있다. 그러나, 실제 사용을 위한 정확하고 신뢰성 있는 투명전극은 아직 현실화되지 않은 실정이다.[2]

본 연구에서는 Al:ZnO 박막을 형성하기 위해 아텍시스템(A-Tech system Co. Ltd.)의 6" DC-RF sputter를 이용하여 투명전극을 제조하였다. 장비의 크기에서도 알 수 있듯이 신뢰성 있는 박막형성의 목적을 두기에 양산의 개념까지 가능한 장비를 이용하여 투명전극을 제작하였으며, 각각의 공정조건에 따른 특성을 보았다.

2. 실험 방법

2.1 DC/RF Magnetron Sputter를 이용한 투명전도막의 제작

ZnO는 II-VI족 화합물 반도체로 hexagonal wurzite의 결정구조를 가지며, 비저항이 결정성장 조건에 따라 10<sup>25</sup>~10<sup>-4</sup> [Ω·cm]까지 폭넓게 변하는 전형적인 n-type형 산화물 반도체이다. 일반적으로 ZnO 박막의 밴드갭 에너지는 3.35 [eV]로 자외선 영역에서의 발광특성을 나타낸다. 결합이 없는 화학양론적인 조성을 갖는 경우의 ZnO박막은 고저항체이나 실제로 박막화 될 경우 Zn의 과잉이나 O의 부족으로 native donor에 의한 반도체 특성을 나타내게 된다. 또한 이러한 특성을 이용하여 Al, In, Ga등과 같은 III족의 불순물을 첨가시킴에 따라 캐리어 수를 늘리고



〈그림 1〉 6" DC/RF Magnetron Sputter (A-Tech System Co.)

## 2.2 증착공정 조건

표1은 6" DC-RF Magnetron Sputter를 이용하여 AZO 타겟에 대한 실험한 실험조건이다. 크게 볼때, 파워의 종류(DC/RF), 진공도, Ar유량, 증착시간, Power량 및 기판과 타겟과의 거리에 대한 조건에 따라 실험을 하였다.

<표 1> 실험조건

Sample	Power[W]	Ar[sccm]	Pres.[mtorr]	Time[min]	D[mm]
T1	DC200	30	25	10	250
T2	DC200	30	10	10	250
T3	DC200	30	1	5	250
T4	DC200	30	1	10	250
T5	DC200	30	1	20	250
T6	DC100	30	1	10	250
T7	DC200	10	1	10	250
T8	DC200	50	1	10	250
T9	DC200	30	1	10	350
T10	DC200	30	1	10	450
T11	RF100	50	30	20	350
T12	RF200	50	10	10	350
T13	RF200	50	5	20	350
T14	RF200	50	1.5	20	350
T15	RF200	50	2.5	20	450
T16	RF200	50	2.5	20	350
T17	RF200	50	2.5	10	350
T18	RF200	10	2.5	20	350
T19	RF100	50	2.5	20	350
T20	RF300	50	2.5	20	350

\*. 타겟과 기판과의 거리

## 3. 실험 결과

### 3.1 실험조건에 따른 두께 및 박막의 저항특성

표1과 같은 실험조건하에서 얻어진 박막의 두께 및 저항특성을 표2에 나타내었다.

<표 2> 박막의 두께와 박막의 저항특성

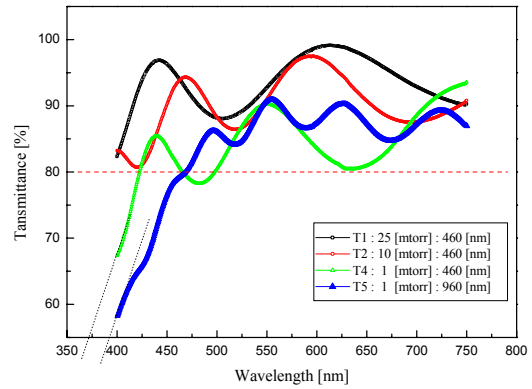
ITEM	Thickness[nm]	Resist[Ω]	ITEM	Thickness[nm]	Resist[Ω]
T1	460	220~250	T11		300~400K
T2	460	100~130	T12	300	12K
T3	210	100~150	T13		250~300
T4	460	30~40	T14	360	120~140
T5	960	13~14	T15	395	160~200
T6	200	150~200	T16	350	65~80
T7	460	50~60	T17	160	1.4~2K
T8	460	30~40	T18	590	2~10K
T9	420	60~80	T19	120	30~60K
T10			T20	840	30~40K

실험의 조건중 기판과 타겟의 거리에 따른 특성(예. T8, T9, T10)경우 일반적인 예상과 같이 기판과의 거리가 가까울수록 박막의 두께 및 저항특성이 좋아 짐을 알수 있다. 그러나, DC와 다르게 RF의 경우 기판과 타겟의 거리가 너무 가까우면 원할할 플라즈마 형성이 어렵기에 상기에서 얻어진 조건을 기준(표1)하여 DC의 경우 기판과 타겟의 최소거리는 250 [nm]로 하며, RF의 경우 350 [nm]로 하였다.

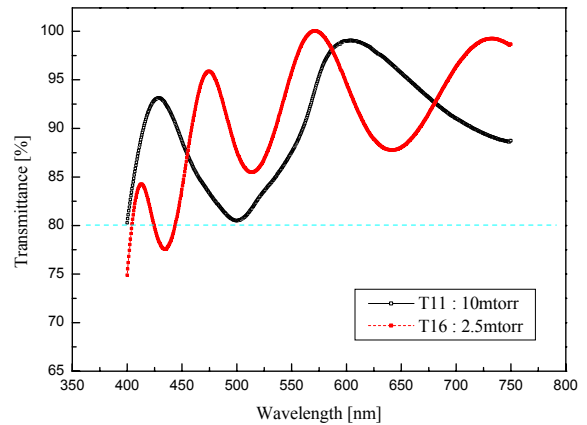
### 3.2 진공도에 따른 특성

그림2에서 보면 증착중의 진공도가 감소함에 따라 투과도는 약간 감소하며, 물결무늬의 형식이 증가됨을 알수 있으며, 동일 진공도에서 박막의 증가에 따른 특성의 경우 전체적인 투과도는 80%이상이며 물결무늬의 현상도 좀더 심화되는 특성이 보인다. 이는 박막의 두께와 치밀성의 문제로 생각되며, 이에 대한 많은 분석이 필요할 것으로 생각된다. 또한, 박막두께에 따른 흡수율이 증가되는 데 이는 Burstein-Moss이동

[3][4]에 의한 이론으로 설명한다면 광학적 밴드갭의 감소와 관련 있을 것으로 생각된다. 더불어 진공도의 감소 및 두께증가에 따른 박막의 저항값은 표에서 보는 것과 같이 감소함을 알수 있기에 최적의 공정조건은 진공도 감소 및 적절한 박막의 두께가 필요할 것으로 생각된다.



<그림 2> 진공도에 따른 광특성 (DC Power; T1,T2,T4,T5)



<그림 3> 진공도에 따른 광특성 (RF Power; T11,T16)

그림3은 RF Power의 경우를 본것인데 그림2와 다르게 진공도에 따른 박막의 투과도의 감소현상은 보이지 않으며, 물결무늬형태는 동일하게 보인다. 전체적인 광투과도적인 측면에서는 RF를 이용하는 경우가 좋아 보이는 특성을 보인다. 하지만, 최적의 공정조건 수립시 박막의 증착속도 및 전기적특성까지 고려하여야 하기에 본 연구에서의 DC Power로 최적공정조건을 수립하였다.

## 3. 결 론

본 연구를 통해 Al:ZnO박막의 경우 DC200W, Ar30sccm, 1mtorr, 20분의 조건에서 형성된 저가저 박막의 경우, 80%이상의 좋은 투과도와 가장 낮은 저항값을 얻을수 있었다. 이런 결과로부터 향후 AzO박막을 이용한 디스플레이 소자의 구현이 가능할것으로 생각된다.

## [참 고 문 헌]

- [1] C. W. Tang, S. A. Vanslyke and C. H. Chen, "Electroluminescence of doped organic thin films", J. Appl. Phys., Vol. 65, p.3610, 1989
- [2] S. A. Van Slyke, C. H. Chen and C. W. Tang, "Organic electroluminescent devices with improved stability", Applied physics letters, Vol. 69, No. 15, p.2160, 1996
- [3] I. Hamberg and C. G. Granqvist, "Band-gap widening in heavily Sn-doped In2O3." Physical Review B, 30, p.3240, 1984
- [4] A. P. Roth, J. B. Webb and D. F. Williams, "Band-gap narrowing in heavily defect-doped ZnO." Physical Review B. 25, p.7836, 1982