

## Al doped ZnO 박막 특성에 미치는 증착 온도의 영향

김용현, 성태연, 김원목\*  
고려대학교, \*한국과학기술연구원

### Effects of the substrate temperature on the properties of Al doped ZnO films

Yong Hyun Kim, Tae-Yeon Seong, Won Mok Kim\*  
Korea University, \*Korea Institute of Science and Technology

**Abstract :** Al doped ZnO (AZO) films, and intentionally Zn added AZO (ZAZO) films were prepared on Corning glass by rf magnetron sputtering, and the electrical, optical, and structural properties of the as-deposited films together with the air annealed films were investigated. The resistivity of the AZO films increased with increasing substrate temperature and having minimum resistivity at 150 °C. At the high temperature, the ZAZO films showed improved electrical properties better than the AZO films due to increase in both the carrier concentration and the Hall mobility. Upon air annealing at 500 °C, the resistivity of both AZO and ZAZO films increased substantially, but the relative amount of degradation was smaller for films deposited at 450 °C than the films deposited at 150 °C.

**Key Words :** sputtering, AZO, Transparent conducting oxide

#### 1. 서론

투명도전산화물은 투명전지나, 평판디스플레이, 터치 패널 등의 광전소자로 널리 사용되는 핵심소재이다. Sn doped  $In_2O_3$ (ITO)는 대표적인 투명도전산화물이지만, 가격이 비싸고 자원이 한정되어 있다. ITO를 대체할 재료로서 불순물을 도핑한 ZnO가 큰 관심을 받고 있으며, 특히 Al이나 Ga를 도핑한 ZnO(AZO, GZO)의 경우 좋은 전기적 특성과 높은 광 투과도를 보여주고 있다. 불순물이 도핑된 ZnO 박막은 최근 주목을 받고 있는 태양전지의 중요한 전극 소재로서 주목을 받고 있지만, ZnO계 박막은 증착 온도에 의한 박막의 물성 편차가 크게 나타나는 것으로 보고되고 있으며, ITO와는 달리 고온에서 증착한 ZnO계 박막의 경우 전기적 특성이 현저하게 악화되는 현상이 심하게 나타나고 있다. 이에 대한 원인은 예상 가능하지만 해결책을 제시한 연구는 아직까지 없었고, 이러한 문제점을 해결한다면 고온에서 제조하는 소재에 적용이 가능할 것이라 예상된다.

따라서 본 연구에서는 고온에서 rf 마그네트론 스퍼터링으로 증착한 AZO 박막의 낮은 전기적 특성의 원인을 조사하고, 이를 향상시키기 위한 연구를 진행하였다.

#### 2. 실험

Rf 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 코닝글래스(Eagle2000)의 기판위에 AZO박막을 증착하였다. 박막의 두께는 250~300nm정도로 증착되었고, AZO(2wt%  $Al_2O_3$ ) 타겟을 50W의 파워로 사용하여 증착온도가 각기 다른 AZO박막을 제조하였다. 또한 AZO(2wt%  $Al_2O_3$ ) 타겟과 Zn타겟을 동시에 사용해서 Zn이 인위적으로 더 들어간 AZO박막(ZAZO)을 450도의 기판온도에서 제조하였고, AZO박막에 첨가되는 Zn의 양을 조절하기 위해 두 타겟의 파워의 합은 110W정도로 고정하였으며, Zn타겟의 파워를 0W에서 50W

까지 변화를 시켜 ZAZO박막을 증착하였다. 타겟과 기판간의 거리는 6cm로 고정하였고, 챔버의 base pressure는  $5.0 \times 10^{-7}$  torr 이하로 유지하였으며 순수 Ar가스 분위기하에 1.2 mtorr의 공정압력에서 증착을 실행하였다. 박막의 열처리 시간은 대기 중에서 1시간을 유지시키며 결과를 측정하였다.

Van der Pauw 방법을 이용해 박막의 비저항을 구하였으며, Hall 측정장치로 홀 계수를 측정하여 Hall mobility 및 캐리어의 농도를 구할 수 있었다. 박막의 광학적 특성은 UV-Vis spectrophotometer를 이용해 250~1100nm의 파장에서의 박막의 투과도 및 반사도를 측정하였다. 박막의 구조 분석은 Cu K $\alpha$ 선의 x-ray diffractometer를 이용해  $\Theta$ -2 $\Theta$  mode로 20~80도 범위에서의 회절 패턴을 구하였다. 또한 XPS를 이용하여 박막의 결합에너지 및 함량을 구하였다.

#### 3. 결과 및 검토

그림 1은 기판의 온도를 변화시키면서 증착한 AZO박막의 비저항, 전하 이동도, 전하 농도를 측정한 결과이다. 150도의 기판온도에서 증착한 AZO박막의 전기적 특성이 가장 좋게 나타났고, 그 이상의 온도에서 만들어진 박막의 전기적 특성은 점차 나빠지는 것을 알 수 있다. 150도보다 높은 증착온도에서는 박막의 결정성이 떨어지고 결정립의 크기가 줄어드는 구조적 특성의 악화가 발생하였다. 특히 400도 이상의 온도에서 증착한 박막의 경우, XPS 분석결과로부터 Zn원소가 상대적으로 결핍한 것을 보여주었는데, 이로부터 증기압이 높은 Zn이 증착되는 박막으로부터 탈착됨으로 인하여 산소과잉을 초래한 것으로 나타났다. 이러한 산소과잉은 박막의 증착 중에 Zn site를 차지하게 됨으로써 ZnO 결정성장을 방해하는 요인으로 작용하는 것으로 사료되며, 또한 과잉의 산소가 결정립계에 흡착되어 결정립계 포텐셜도 높이는 방향으로 작용하

여 낮은 전하 이동도와 전하농도를 초래한 것으로 사료된다.

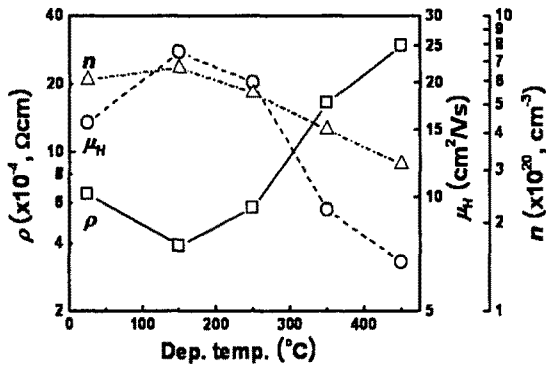


그림 1. 기판온도에 따른 AZO박막의 비저항, 전하 이동도 및 전하 농도의 변화.

본 실험은 순수한 Ar 가스를 사용하여 증착하였으므로, 스퍼터 가스를 제어하여 증착중의 산소 포텐셜을 낮게 조절하는 것이 불가능하다. 따라서 상기에 보인 Zn 원소의 결핍으로 인한 박막 특성의 열화를 보상하기 위하여 본 연구에서는 450도에서 AZO 박막을 증착하며 Zn 타겟을 동시에 스퍼터링하여 결핍된 Zn 원소를 보충하는 실험을 하였다. Zn 원소의 용점보다 높은 온도에서 증착을 실행하였으므로 추가로 들어가는 박막 내 Zn 원소의 양은 매우 적을 것이라 예상된다. 그림 2에는 AZO박막과 ZAZO박막의 Zn 원소 첨가 정도에 따른 비저항의 변화를 나타내었으며, 박막의 열적 안정성을 알아보기 위해 500도에서 대기 중 열처리를 한 결과도 비교하여 보였다. 열처리 전의 박막의 경우, Zn 원소를 첨가한 박막이 Zn 원소를 첨가하지 않은 박막에 비하여 다소 향상된 특성을 보이는 것을 알 수 있다. Zn 원소를 첨가함에 따라 전하 이동도의 증가가 확인되었고, 전하 농도 역시 다소 증가하는 현상을 보여줬지만 큰 변화를 보이지는 않았다. 대기 중에서 열처리한 모든 박막의 비저항이 크게 증가된 것을 보여주고 있는데, 이는 대기 중 고온에서 박막의 열처리 시, 산소가 결정립을 따라 박막 내로 확산되어 들어가 결정립계에 흡착됨으로 인하여 자유전하의 트랩으로 작용하고, 결과적으로 결정립계 포텐셜이 증가하기 때문이다. 그림에서 알 수 있듯이, 고온에서 Zn 원소가 인위적으로 첨가된 ZAZO 박막 또한 대기 중 고온 열처리 시 산소에 의한 박막의 특성 저하를 뚜렷하게 막아주지는 못하는 것으로 나타났지만, 450도에서 증착한 박막들이 150도에서 증착한 박막에 비하여 열화정도가 작다는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결론

rf 마그네트론 스퍼터링으로 AZO 박막을 증착시킬 때 기판온도에 따른 박막의 특성 변화를 관찰하였다. 특히 기판 온도가 증가함에 따라 Zn원소의 탈착에 따른 Zn 결

핍, 즉 박막내로 침투하는 산소량의 증가로 인하여 박막의 구조적, 전기적 특성이 급속히 감소하는 현상이 발견되었다. 따라서 고온 증착시의 구조적 및 전기적 특성의 악화를 보상하기 위해, AZO 타겟과 Zn 타겟을 동시에 스퍼터링하여 Zn 원소를 인위적으로 첨가하는 실험을 실행하였다. 그 결과, 박막의 결정성 및 결정립의 크기가 증가를 하는 구조적 특성의 향상을 이끌어 냈고, 전하 이동도 및 전하 농도가 증가하여 전기적 특성 역시 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 첨가된 Zn 원소에 의해 과량의 산소에 의한 Si의 산화를 억제함과 동시에, 결정화도의 향상에 의한 것으로 예상되며, 확인되지는 않았으나 일부는 침입형 Zn원소의 증가에 의한 native donor의 증가에 의한 것이라 사료된다. 고온에서의 열적 안정성을 알아보기 위해 대기 중 열처리를 한 결과, ZAZO의 박막의 전기적 특성이 기존의 AZO박막들에 비해 다소 향상은 되었지만 뚜렷한 증가를 보여주지는 못하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 450도에서 증착한 박막들이 150도에서 증착한 박막들에 비하여 열처리에 의한 열화현상은 작게 나타났다.

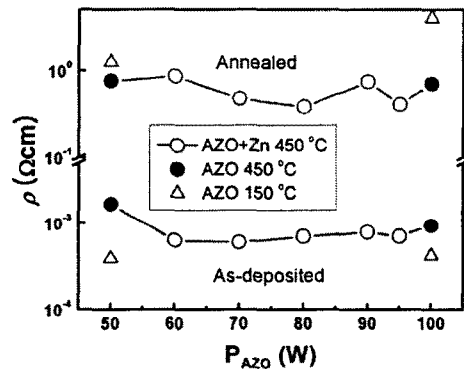


그림 2. 대기 중 열처리 실행 전후의 AZO 타겟 파워에 따른 AZO, ZAZO 박막의 비저항, 전하 이동도 및 전하 농도.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다

#### 참고 문헌

- [1] Y. Igasaki and H. Saito, J. Appl. Phys. 69, 2190, 1991
- [2] K. Tominaga, M. Kataoka, H. Manabe, T. Ueda, and I. Mori, Thin Solid Films. 890, 84, 1996.