

반응성 sputtering법으로 제막된 ZnO : Al 박막의 전기·광학적 특성에 미치는 열처리의 영향

유세웅, 유병석, 이정훈

한국유리공업주식회사 기술연구소, 인천, 402·130

Effect of heat treatment on the electrical and optical properties of ZnO : Al thin films prepared by reactive magnetron sputtering method

Sei-Woong Yoo, Byung-Seok Yu and Jeong-Hoon Lee

Hankuk Glass Industries Inc., Technical Research Institute, Incheon 402-130, Korea

요 약 Al이 2 wt% 포함되어 있는 Zn 금속타겟을 사용하여 반응성 직류 magnetron sputtering법으로 AZO(Aluminum doped zinc oxide) 투명전도막을 제조한 후 열처리함에 따라 변하는 박막의 전기적 광학적 특성을 조사하였다. 전이영역에서 증착된 막들은 비저항이 50 % 정도 감소하여 $1 \times 10^{-3} \sim 3.5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 로 전기적 특성이 향상되었으며, 높은 산소분압에서 산화물로 증착된 막의 비저항이 증착직후에는 $10^3 \Omega \text{cm}$ 였으나 열처리 후에는 $2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 로 감소하였다. 또 전이영역에서 증착된 막은 증착직후 59.4 %이던 평균투과율이 400°C, 30분 열처리 후에는 77.4 %까지 향상되었다.

Abstract AZO transparent conducting thin films were fabricated by reactive DC magnetron sputtering method using Zn metal target containing 2 wt% of Al, and electrical and optical properties were investigated after heat treatment. Electrical resistivity was reduced 50 % and had reached $1 \times 10^{-3} \sim 3.5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ by heat treatment. In the case of oxide AZO films, the resistivity of $10^3 \Omega \text{cm}$ was also decreased to $2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ after heat treatment. The optical transmittance of AZO films deposited in the transition range was increased from 59.4 % to 77.4 % by 400°C, 30 min heat treatment.

1. 서 론

여러가지 투명전극 재료중 ZnO 투명전도막은 표면음향장비 및 태양전지 그리고 광전자 부품에 사용되고 있다[1]. 특히 비정질 실리콘 태양전지의 투명전극 재료로는 산화물인 ITO(InSnO_3), SnO_2 가 주로 사용되었으나 최근에는 ZnO막 계열이 SnO_2 :F막보다 plasma내에서 화학적 안정성이 더 우수한 것으로 알려지고 있는데 순수한 ZnO막보다는 doping된 ZnO막의 특성이 좋고 magnetron sputtering법으로 제막된 막이 다른 방법으로 제막된 막보다 전기전도도면에서 우수한 양상을 보인다.

일반적으로 ZnO박막의 비저항을 낮추기 위한 방법으로는 비화학양론의 조절, 적절한 불순물의 첨가(dopant), 증착 후 열처리에 의한 방법 등이 있다. 비화학양론적 ZnO막은 열처리 전에는 양호한 전기적 특성($\rho = 1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$)을 보이며[2], 광학적 성질이 우수하게 제작되어질 수 있으나, 시간의 경과나 소자 제조공정에서 필요한 열처리에 따라서 전기적 특성의 열화가 큰 편이다. 400°C의 열처리 후에는 비저항이 수십~수천배까지 증가하게 되는데 태양전지용 비정질 실리콘막을 PECVD(plasma-enhanced chemical vapor deposition)법으로 제막할 경우에는 300~350°C 정도의 가열과정을 거쳐야 하므로 비정질 태양전지의 투명전도막으로는 적합하지 않다[3]. 이와 같은 특성 열화 현상은 비화학양론성에 의해 n-형 반도체인 ZnO가 열처리 공정 동안에 Zn/O의 비가 변하기 때문에 일어나는 현상이다. 이에 비해 적절한 불순물을 첨가한 ZnO박막은 전기·광학적 성질이 우수할 뿐만 아니라, 열적으로도 안정하여 투명전극으로서의 응용가능성이

높다[4]. ZnO 계통의 투명전도막에는 비화학양론적 ZnO, 3가원소가 도핑된 ZnO:Al와 ZnO:In, 4가원소가 도핑된 ZnO:Si, 불소가 산소와 치환된 ZnO:F가 연구되고 있다[5].

본 연구에서는 금속타겟을 사용한 반응성 직류 magnetron sputtering법으로 ZnO:Al막을 증착하고 여러가지 조건에서 제막된 ZnO:Al막을 코팅후 진공열처리하여, 열처리온도 및 시간에 따라 나타난 박막의 전기·광학적 특성변화에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 sputter장비는 1개의 반응실과 3개의 타겟으로 이루어진 미국 Airco Coating Tech. Inc.사의 in-line sputter (Model ILS-1600)장치로서[8] system에서 조절할 수 있는 sputtering 조건인 사용하는 gas의 유량, 타겟 인가전력(전압 또는 전류를 독립적으로 조정가능), conveyor speed를 변화시켰을 때 증착된 막의 물성을 평가하고 최적조건을 찾고자 하였다. 사용된 타겟은 Zn:Al(2%) 합금으로 순도는 99.99%이다. Sputtering에 사용한 가스는 working 가스로 Ar(순도 5N이상)를 사용했으며 반응성 가스로 O_2 (순도 4N이상)를 사용했다. 본 sputtering system은 펌프량이 고정된 형태이기 때문에 전체 가스의 유량을 조절하면 반응실의 압력을 조절할 수 있다.

인가전력은 문헌상[6]에 발표되고 있는 최적인가 전력밀도($\sim 1.3 \text{ W/cm}^2$)를 참고로 하여 설정하였는데 본 실험의 경우 타겟의 면적을 고려하면 인가전력이 0.6 kW일 경우 전력밀도는 1.1 W/cm^2 가 된다. Sputtering에

의해 증착된 막의 두께는 주로 증착시간과 인가전력에 의해 변하게 되는데 본 실험의 경우에서와 같은 in-line 형에서는 conveyor의 속도에 따라 증착시간이 조절된다. 사용한 기판은 두께 3 mm의 soda lime silicate계 유리와 무알칼리조성의 CGW#7059 유리를 사용하였다.

열처리에 따른 특성변화를 조사하기 위하여 방사가열기가 상하부의 열선반사판 사이에 부착된 구조를 갖는 진공 chamber를 사용하여 제막후 열처리를 하였는데, 시편을 장착한 후 1.5×10^{-4} mTorr의 진공도에서 방사가열기를 가열하여 설정된 온도까지 올렸다. 이때 열전대는 시편 바로 하부에 위치시켜 정확한 온도가 관측되도록 하였다. 설정된 열처리 온도에서 30분 및 60분간 유지시킨 후, 전원을 차단하고 상온까지 서냉한 후 대기압으로 전환하여 시편을 채취했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전기적 특성향상

Fig. 1과 Fig. 2는 각각 Table 1, Table 2에서와 같은 조건으로 인가전력 0.6 kW, 0.9 kW에서 증착한 ZnO:Al막을 진공중 400°C에서 30분간 열처리한 후 Hall 측정법으로 측정된 비저항 등의 전기적 특성의 결과를 sputtering시 투입한 산소비율에 따라 나타낸 것이다.

일정한 인가전력하에서는 투입된 산소의 분압에 따라 화학양론적 산화물 막과 비화학양론적 산화물막 그리고 금속적인 막이 형성된다. 산소의 분압이 전이영역(중간영역)에 있으면 타겟 표면에서는 원자층이 sputter되는 현상과 산화되는 현상이 공존하게 된다.

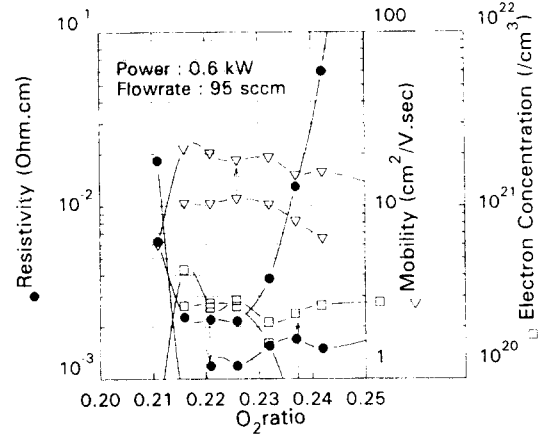


Fig. 1. Change of electrical properties of ZnO:Al film at each oxygen gas ratio after 400°C, 30 min heat treatment (applied power : 0.6 kW, chamber pressure : 0.58 Pa).

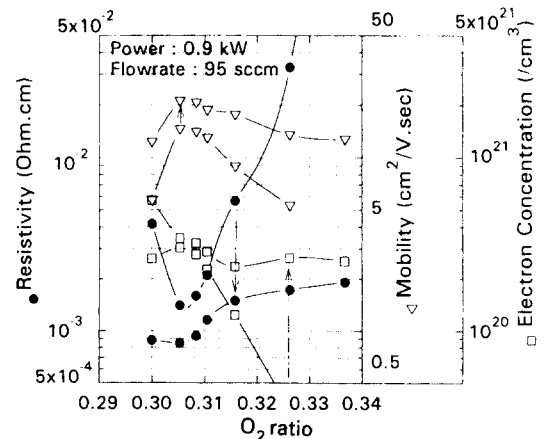


Fig. 2. Change of electrical properties of ZnO:Al film at each oxygen gas ratio after 400°C, 30 min heat treatment (applied power : 0.9 kW, chamber pressure : 0.58 Pa).

이 현상은 비화학양론적인 산화물의 sputtering을 수반하게 되고 비화학양론의 정도는 산소분압에 의존한다. 산소분압이 높아질수록 산화는 더욱 진행되는 반면 낮으면 더욱 금속적인 막이 형성되는 것이다. 산화의 진행은 sputter된 화학종이 기판으로 이동되는

Table 1

Sputtering condition for ZnO : Al film with applied power of 0.6 kW and chamber pressure of 0.58 Pa

Chamber pressure	0.58 pa
Total gas flow rate	95 sccm
Conveyor speed	9.1 IPM × 4 pass
Power	0.6 kW
Mode	Power fixed
O ₂ ratio	0.358~0.211

Table 2

Sputtering condition for ZnO : Al film with applied power of 0.9 kW and chamber pressure of 0.58 Pa

Chamber pressure	0.58 pa
Total gas flow rate	95 sccm
Conveyor speed	18.4 IPM × 4 pass
Power	~ 0.9 kW
Mode	Power and voltage fixed
O ₂ ratio	0.337~0.300

동안이나, 증착막을 형성한 위에서도 일어난다. 이 전이영역에서는 투과율이 높고 전기 전도도가 우수한 막이 생성된다. 그러나 이러한 영역은 산소분압의 변화폭으로 볼 때 아주 짧은 지역에 국한되기 때문에 산소분압의 조절을 정밀하게 해야 영역유지가 가능하고 반응실의 구조에 따라서는 재현성이 낮아질 수 있다.

Table 1의 조건으로 증착된 막에서는 산소 비율이 0.23~0.22 사이에서 최적의 전이영역이 나타나며, Table 2의 증착된 막에서는 0.31~0.305 사이에서 최적의 전이영역이 나

타난다.

전이영역에서 증착된 막들은 두 경우 모두 비저항이 50 % 정도 감소하여 $1 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 정도인데 이는 주로 자유전자의 이동도가 향상된 데 기인한 것이다. 화학양론적 조성에 가까운 산화물로 증착된 ZnO : Al 막은 증착직후에 $10^3 \Omega \text{cm}$ 의 높은 비저항값을 가졌지만 열처리 후에는 $2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 로 떨어져 전기적 특성이 급격히 향상되는 현상을 보였다. 이 경우에 있어서는 열처리에 따라서 자유전자의 이동도 뿐만 아니라 막중에 존재하는 전자의 농도 역시 큰 폭으로 증가하였다.

F.R. Blom[7]등에 의하면 sputter된 ZnO 막은 n형 반도체인 주상형의 미결정립이 서로 인접한 구조를 가지며 인접한 결정립 입계에는 증착시 산소가 흡착되어 acceptor 준위가 상당한 밀도로 존재한다. 이러한 결정립 입계에는 자유전자의 고갈영역(depletion region)이 형성되고 미결정립내의 자유전자의 이동을 제한하는 장벽이 생성된다. 장벽의 높이나 고갈영역의 넓이는 입계에서 acceptor 준위의 밀도에 따라 달라지고, 이것이 직접적으로 ZnO : Al막의 전자농도 및 이동도에 영향을 주게 되는 것이다.

산소의 분압이 높은 영역에서 형성된 증착막은 결정립 입계에 흡착된 산소의 밀도가 상대적으로 크고 이로 인해 비저항이 큰 막이 된다. 시편을 400°C에서 진공 열처리하면 증착된 ZnO : Al막중의 미결정립이 화학양론적 조성에 가까운 상태이므로 ZnO, 격자의 화학양론적 조성이나 doping 상태는 크게 변하지 않고, 결정립 입계에 흡착되어 있던 잉여의 산소가 진공중으로 탈착되어 입계에 존재하는 장벽을 낮추는 효과를 나타낸다.

산소의 분압이 작은 전이영역에서 증착된 막에는 입계에 흡착되어 있던 산소의 밀도가

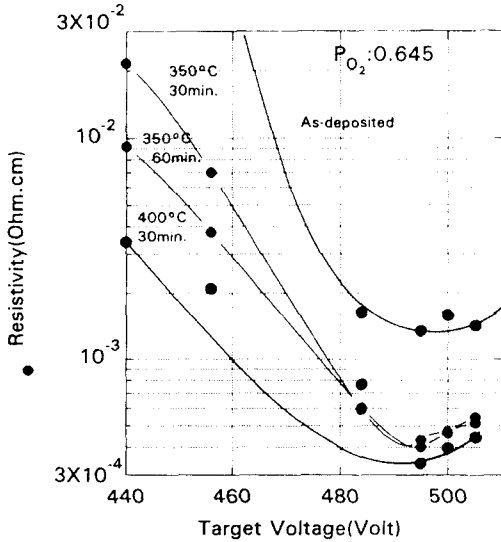


Fig. 3. Dependence of resistivities of ZnO : Al films on heat treatment in the voltage regulating mode (oxygen gas ratio : 0.645).

상대적으로 작고 결정립 자체도 비화학양론적 조성을 가진 상태로 증착된다. 이것을 진공 열처리하면 acceptor 준위를 형성하던 산소원자가 외부로 탈착되어 장벽의 높이가 낮아지기도 하지만 일부는 결정립 내부로 확산되어 미결정립을 화학양론적 조성에 가깝게 한다. 따라서 열처리에 의해 전도도가 향상된 정도는 증착 당시에 이미 화학양론적 조성을 가지고 있던 막보다 크지는 않다.

Fig. 3에서 Fig. 5까지는 Table 3에서와 같은 조건으로 sputtering시 산소의 비율을 0.645로 고정하고 타겟에 인가되는 전압을 조절하여 증착한 막을 350°C에서 30분, 60분, 그리고 400°C에서 30분 열처리하여 각각 비저항, 전자의 이동도, 전자농도를 측정된 결과를 나타낸 것이다. 위 조건으로 증착된 막의 최적 전이영역은 484 V~495 V 사이에 존재한다.

인가전압 460 V 이하에서 형성된 산화물막

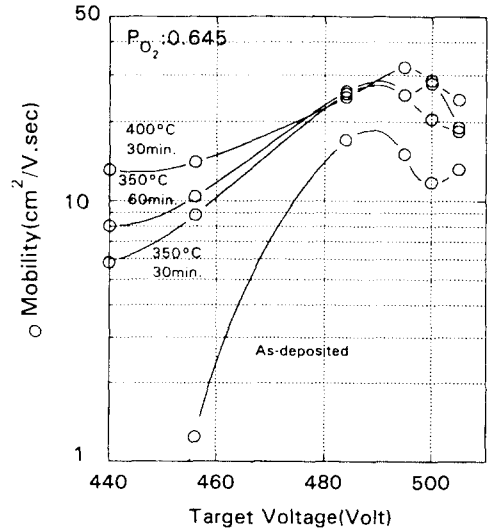


Fig. 4. Dependence of electron mobilities of ZnO : Al films on heat treatment in the voltage regulating mode (oxygen gas ratio : 0.645).

은 열처리의 시간이나 온도의 증가에 따라서 단계적으로 비저항값이 감소하는 경향이 있다. 이것은 (002)면을 우선방위로 성장한 ZnO 결정립의 입계가 기관에 수직으로 주상(columnar)구조를 이루고 있기 때문에 코팅층 하부의 입계면에 흡착되어 있는 산소가 탈착반응을 하기 위해서는 증착막의 표면까지 확산해야 하기 때문일 것으로 생각된다. 따라서 400°C 이하에서 장시간 열처리하면 증착막 하부의 입계에 존재하던 산소도 증착막의 표면으로 확산하여 탈착될 수 있으므로 비저항은 480 V~500 V 사이의 전이영역에서 제막된 시편을 열처리한 경우와 급격적으로 같아질 수 있을 것으로 예측된다.

인가전압 495 V~500 V의 전이영역에서 형성된 막은 증착직후 비저항이 $1.3 \sim 1.6 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 이었으나 350°C에서 30분간 열처리한 후 $4.0 \sim 4.8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 로 급격히 감소하지만 350°C에서 60분간의 열처리에서는

Table 3
Condition of sputtering with voltage regulating mode at fixed oxygen gas ratio

Chamber pressure	0.58 pa
Total gas flow rate	95 sccm
Conveyor speed	18.4 IPM × 4 pass
O ₂ ratio	0.645
Mode	Voltage fixed
Applied voltage	440~505 V

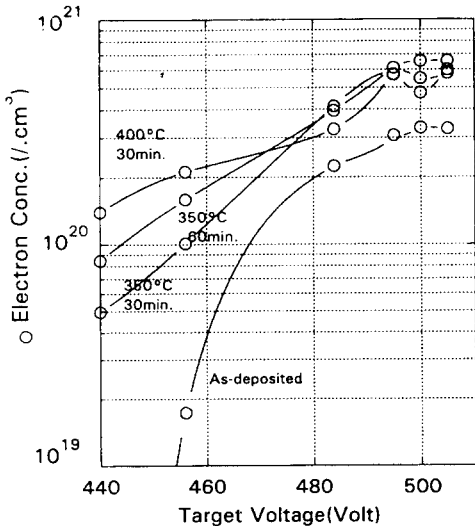


Fig. 5. Dependence of electron concentrations of ZnO : Al films on heat treatment in the voltage regulating mode (oxygen gas ratio : 0.645).

더 이상의 감소가 나타나지 않으며, 400°C에서 30분간 열처리한 후에도 $3.5 \sim 4.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 으로 큰 감소는 발생하지 않았다. 이 영역에서 증착된 막을 열처리하면 초기에는 주로 입계표면에 흡착된 산소가 탈착되면서 비저항을 낮추는데 기여하지만, 일정한 깊이 이하의 결정립 입계에 있는 산소는 산화물막의 경우와는 달리 주상형의 결정립 내부로

확산하여 비화학양론적 조성을 화학양론적 조성에 가깝게 하는데 기여할 것으로 생각된다. 이것은 결정립 자체의 비저항을 상승시키는 작용을 하므로 하부입계에 존재하던 산소가 결정립 내부로 확산되면 비저항의 상승과 감소라는 양면성의 결과를 나타내기 때문에 전체적으로 전기적 특성에는 큰 영향을 주지 못한다[8].

3.2. 광학적 특성향상

Fig. 6에서 Fig. 8까지는 sputtering시 산소의 비율이 0.645이고 타겟에 인가되는 전압이 각각 440 V, 495 V, 505 V인 경우에 증착한 막을 350°C에서 30분, 60분, 그리고 400°C에서 30분 열처리한 후 투과스펙트럼을 측정된 결과이다. Fig. 6은 인가전압 440 V에서 제작된 것으로서 증착직후의 막의 평균 투과율이 83.5 %로 화학양론적 조성에 가까운 산화물상태의 것을 나타낸 것이다. 400 nm 이하의 파장에서 일어나는 자유전자의 band 간 직접천이에 의한 흡수를 보면 열처리 시간이나 온도에 따라서 흡수대가 단파장쪽으로 이동하는 이른바 ‘Moss-Burstein shift’ 현상이 발생하여 전기적 특성에서 나타난 자유전자의 농도에 대한 결과와 잘 일치하고 있다 [9,10].

그러나 400 nm 이상의 장파장에서의 투과율은 열처리 시간 및 온도에 따라서 1~2 % 정도 감소하는 경향을 보였다.

Fig. 7은 최적의 전이영역에 속하는 495 V의 인가전압에서 sputtering한 막의 열처리 결과이다. 증착직후 59.4 %이던 평균투과율은 열처리한 시간이나 온도의 증가에 따라서 350°C, 30분에서는 69.6 %, 60분에서는 71.2 %이고, 400°C에서 30분에서는 77.4 %로 점차 증가하는 추이를 보였다. 이 결과를

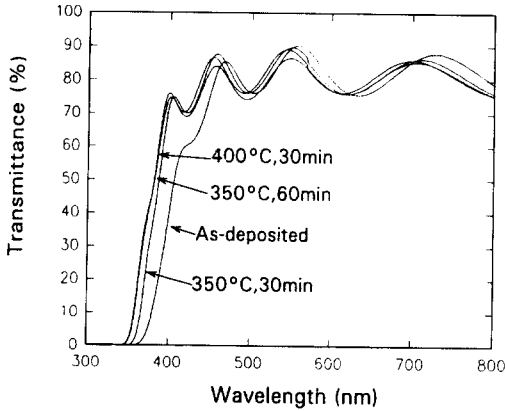


Fig. 6. Variation of optical transmittance spectra of ZnO : Al coated glass with heat treatment (applied target voltage : 440 V, oxygen gas ratio : 0.645).

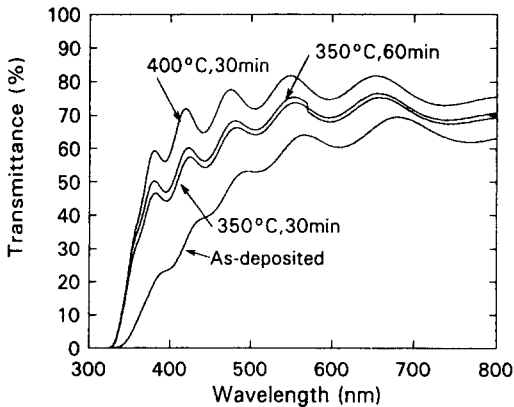


Fig. 7. Variation of optical transmittance spectra of ZnO : Al coated glass with heat treatment (applied target voltage : 495 V, oxygen gas ratio : 0.645).

Fig. 3의 전기적 특성결과와 연관시켜 생각해 보면 열처리 초기의 산소의 거동은 막의 전기적 특성과 광학적 특성 양쪽에 영향을 주지만 일정시간 후에는 광학적 특성의 향상에만 영향을 끼친다. 이것은 앞서 설명한 바와 같이 주상 결정립의 하부입계에 존재

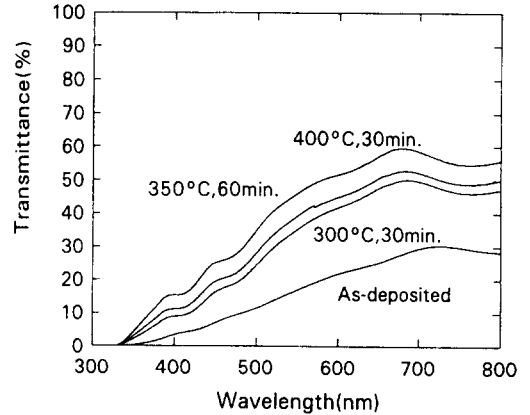


Fig. 8. Variation of optical transmittance spectra of ZnO : Al coated glass with heat treatment (applied target voltage : 505 V, oxygen gas ratio : 0.645).

하던 산소가 산소결함 상태의 구조를 가지고 있던 ZnO, 결정립 내부로 확산하여 금속적인 흡수현상을 제거하기 때문이다.

Fig. 8은 제작시 인가전압을 505 V로 한 것으로 증착직후 평균투과율이 17.5%에 불과한 흡수 특성이 큰 ZnO : Al막을 열처리한 결과이다. 열처리 시간이나 온도상승에 따라서 점진적인 투과율 증진현상을 보이고 있지만 400°C에서 30분 열처리한 경우에도 평균 투과율은 41.8%에 불과하여 투명전도막으로 사용하기에는 부적합하다. 열처리 시간을 더욱 늘려서 ZnO, 결정립의 산화정도를 증진시키면 투과율은 더 상승할 것으로 예상되지만 이를 위해서는 입계에 충분한 양의 산소가 흡착되어 있어야 한다.

4. 결 론

인가전력 0.6 kW, 0.9 kW의 전이영역에서 증착된 막들을 진공중에서 400°C로 30분간 열처리한 결과 비저항은 두 경우 모두 50%

정도 감소하여 $1 \times 10^{-3} \sim 7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 가 되었다.

화학양론적 조성에 가까운 산화물로 증착된 ZnO : Al막은 증착직후에 $10^3 \Omega\text{cm}$ 의 높은 비저항값을 가졌지만 열처리 후에는 $2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 로 떨어져 전기적 특성이 급격히 향상되는 현상을 보였다.

Sputtering시 산소의 비율을 0.645로 고정하고 타겟에 인가되는 전압을 495 V~500 V로 해서 전이영역에서 형성시킨 막은 증착직후 비저항이 $1.3 \sim 1.6 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 이었으나 350°C에서 30분간 열처리한 후 $4.0 \sim 4.8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 로 급격히 감소하며 350°C에서 60분간의 열처리에서는 더 이상 감소하지 않는다. 400°C에서 30분간 열처리한 후에는 $3.5 \sim 4.0 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 이었다. 증착직후 59.4 %이던 평균투과율은 열처리한 시간이나 온도의 증가에 따라서 350°C 30분에서는 69.6 %, 60분에서는 71.2 %이고, 400°C에서 30분에서는 77.4 %로 점차 증가하는 추이를 보였다.

감사의 글

이 논문은 통상산업부 주관 1995년도 대체에너지기술개발사업 수행결과의 일부임.

참 고 문 헌

- [1] T. Mitsuyu, S. Ono and K. Wasa, J. Appl. Phys. 51 (1980) 2646.
- [2] Z.C. Jin, I. Hanberg and C.G. Granqvist, J. Appl. Phys. 64 (1988) 5117.
- [3] J. Hu and R.G. Gordon, Solar Cells 30 (1991) 437.
- [4] S. Major and K.L. Chopra, Solar Energy Materials 17 (1988) 319.
- [5] T. Minami, H. Nanto and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) L605.
- [6] N. Ogawa, K. Kuma, K. Yamamoto and T. Mouri, J. TOSOH Research 36 (1992) 161.
- [7] F.R. Blom, Thin Solid Films 204 (1991) 365.
- [8] 유세웅, 김의수, 유병석, 이정훈, 응용물리 8 (1995) 590.
- [9] T. Minami, H. Nanto and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) L605.
- [10] K. Tominaga, M. Kataoka, T. Ueda, M. Chong, Y. Shintami and I. Mori, Thin Solid Films 253 (1994) 9.
- [11] 이정훈, 유병석, 유세웅, 김의수, "비정질 Si 태양전지 기관용 투명전도막 개발에 관한 연구" 941B102-609DP1, 통상산업부 (1995) 28.