

## 마이크로웨이브 magnetron sputtering법으로 제작된 ZnO:Al 박막의 전기광학적 특성

유병석, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

### Electrical and optical properties of ZnO:Al thin films prepared by microwave magnetron sputtering

Byung Seok Yu and Keun Ho Auh

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

**요 약** 마이크로 웨이브를 보조 여기원으로 사용한 직류 magnetron 스퍼터링법으로 Aluminum이 2 wt% 포함되어 있는 Zn:Al 합금 타겟을 사용하여 AZO(Aluminum doped zinc oxide) 투명 전도막을 제작하였고 그 영향을 조사하였다. 타겟인가 전압이 420 V에서 증착된 막의 투과율, 비저항 그리고 증착속도는 각각 50~70%,  $5.5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  그리고  $6,000 \text{ \AA}\text{mm}^2/\text{J}$ 이었다. 이 막을  $400^\circ\text{C}$ 에서 30분간의 열처리하면 광투과율은 80% 이상으로 열처리전에 비해 향상되었으며 전도도는 2배 이상 향상되어 비저항값이  $2.0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 인 막을 얻을 수 있었다.

**Abstract** AZO transparent conducting thin films were fabricated by DC magnetron sputtering using the Zn:Al (2% aluminum contained) alloy target with inducing microwave to the plasma, and the effect of microwave was studied. The optical transmittance, the resistivity and dynamic deposition rate at the applied voltage to target of 420 V was 50~70%,  $5.5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  and  $6,000 \text{ \AA}\text{mm}^2/\text{J}$ , respectively. After annealing AZO coated glass at  $400^\circ\text{C}$  for 30 minutes, the light transmittance was increased to 80% and electrical conductivity was also increased two times, reached to resistivity of  $2.0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ .

### 1. 서 론

투명 전도막은 가시광선 영역에서는 투명하면서도 전도성이 우수한 물질이기 때문에 태양전지, LCD(Liquid Crystal Display), 광 검출기, PDP(Plasma Display Panel), 냉장고용 쇼케이시 등의 다양한 용도로 사용된다[1-5]. 투명 전도막으로서 ITO(Indium Tin Oxide,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ), FTO(Fluorinate Tin Oxide,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ), ATO(Aluminum doped Tin Oxide,  $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ ), ZnO, AZO(Aluminum doped Zinc Oxide, ZnO:Al) 등이 개발되었다[6].

최근의 연구결과에 의하면 산화아연막 계열이 FTO 막보다 플라즈마 내에서 화학적 안정성, 즉 플라즈마에 의해 투명전극이 환원되는 것을 방지하는 특성이 더 우수한 것으로 알려져 있다[7]. 도핑물질로서 Al, In, Si, F 등 불순물을 첨가한 ZnO 막의 전기적 및 광학적 특성이 순수한 ZnO 막에 비해 우수할 뿐만 아니라 고온에서도 전기적 특성이 비교적 안정된 것으로 알려져 이를 활

용코자하는 연구가 활발히 진행되고 있다[7, 8]

스퍼터링 시에 타겟의 표면이 금속상태를 유지하고 있는 금속모드(unpoisoned mode 또는 metallic mode)와 타겟의 표면에서 산화반응이 일어나 타겟표면 전체가 금속산화물로 덮여있는 채로 코팅하는 산화 모드(Oxide mode, 또는poisoned mode)가 있는데 금속 타겟을 사용하여 반응성 스퍼터링으로 산화물막을 제작할 경우에 금속막의 제작시에 비하여 속도가 크게 낮아진다. 그 이유는 타겟표면이 얇은 금속 산화물막으로 덮이게 되어 스퍼터링을 하기 위한  $\text{Ar}^+$  입자가 더욱 큰 에너지를 가져야 하기 때문에 스퍼터링속도가 매우 떨어지게 된다고 하였다[11].

그러나 마이크로웨이브를 보조 여기원으로 사용한 코팅장치를 이용하면 스퍼터링시에 'unpoisoned mode'를 안정하게 유지하므로써 보다 빠른 속도로 원하는 물질을 코팅할 수 있다. 기존장치의 경우, 'unpoisoned mode'에서는 흔히 증착속도가 빨라서 스퍼터된 금속입자와 반응성 가스간의 반응이 충분히 이루어지지 않

때문에 광 흡수성이 큰 불투명한 박막이 얻어지게 된다. 반면 마이크로웨이브 코팅장치는 'unpoisoned mode'에서 증착할 때에 반응성이 큰 산소를 공급하여 스퍼터된 금속과 산소의 반응성을 증진시키는 역할을 한다. 즉 마이크로웨이브에 의해 플라즈마를 발생시키므로써 통상의 O<sub>2</sub> 상태의 산소보다는 반응성이 좋은 이온상태 또는 라디칼상태의 산소를 공급하므로써 빠른 제막속도에서도 화학양론적 조성에 가까운 투명한 박막을 얻을 수 있게 한다.

마이크로웨이브를 사용하는 경우에 얻게 되는 또 다른 장점은 양극(anode) 보호효과이다. 일반적인 DC sputter에서는 음극(cathode) 옆에 양극이 설치되어 있어서 음극과의 사이에 회로를 구성하게 된다. 스퍼터링 되는 중에 타겟에서 스퍼터된 입자가 이 양극에도 코팅이 되는데, 유전체 박막이 두껍게 코팅되면 양극은 제구실을 못하게 된다. 이 경우에는 멀리 있는 chamber 벽과 회로를 구성하게 되며, 옆 음극 사이와도 회로가 구성되기도 한다. 이렇게 되면 스퍼터링이 점차 어려워 지게 되므로 항상 양극 표면에 유전체 박막이 쌓이지 않도록 할 필요가 있다. 이러한 문제를 해결하는 방안이 마이크로웨이브 플라즈마를 이용하는 것이다. 마이크로웨이브에 의해 플라즈마가 형성되면 플라즈마와 접해있는 모든 부위가 양극처럼 작용하여 스퍼터링을 도와주게 된다.

본 연구에서는 이와 같은 마이크로웨이브를 보조 여기원으로 사용하여 제막한 AZO 막의 전기광학 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험을 위해 사용한 마이크로웨이브 발생장치는 DSI(Deposition Scientific Inc., 미국)사에서 제작한 주파수 2.45 GHz인 마이크로웨이브 발생 장치(MicroDyn™)를 사용하였다. 스퍼터 코팅장치(ILS-1600; Aircro Inc.)에 마이크로웨이브 발생장치를 설치한 예를 Fig. 1에 표시하였다.

마이크로웨이브 발생장치를 설치한 후, Table 1과 같은 스퍼터링 조건으로 ZnO:Al 막을 증착하였다. 사용된 타겟은 Zn:Al(2%) 합금으로 순도는 99.99%이다. 스퍼터링 가스로 Ar(순도 5N 이상)를 사용했으며 반응성 가스로 O<sub>2</sub>(순도 4N 이상)를 사용했다.

확산펌프의 펌프량을 조절하여 반응실의 압력을 1.0 Pa까지 상승시켜 마이크로웨이브에 의한 플라즈마를 안정하게 조절하였다. 산소유량은 13, 15, 17 sccm으로 하여 각 경우에 산소가스의 비율이 0.17, 0.185, 0.21

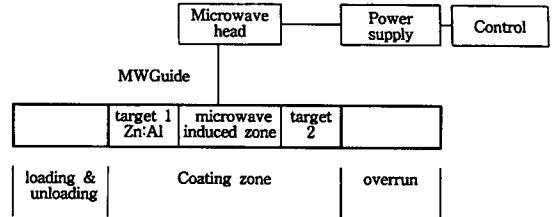


Fig. 1. Schematic diagram of sputtering system with microwave apparatus.

Table 1  
Sputtering conditions of magnetron sputtering system with inducing microwave to the plasma

Item		Unit	Value
Microwave	Induced power	kw	3.0
	Reflected power	kw	2.34
Cathode	Applied voltage	V	400, 420, 440, 460
	Applied power	kw	0.57~0.86
Gas	Total Pressure	Pa	1.0
	O <sub>2</sub> flow rate	sccm	13, 15, 17
	O <sub>2</sub> /Ar flow rate ratio	-	0.17, 0.185, 0.21
Conv. Speed		IPM	17.0
Pass		No.	3

이 되도록 하였다. 또 전압 조절 상태에 의해서 스퍼터링하여 타겟 표면에서 가능한 한 변화가 작게 일어나도록 유지하였다. 마이크로웨이브를 발생시키기 위해 사용한 전력은 3.0 kW였는데, 이 가운데 2.34 kW가 다시 반사되어 실제로 반응실내부에서 소모된 전력은 0.66 kW 정도였다. 사용한 기판은 두께 3 mm의 소다석회 유리를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 증착속도

투명 전도막을 얻기 위한 반응성 스퍼터링의 경우에 있어서 증착막은 광투과율이 높은 산화물적인 특성과 전기전도성이 좋은 금속적 성격을 모두 갖고 있다. 이러한 막은 코팅 중 전이영역 즉 산화물막과 금속성막의 중간 과정에서 얻어진다. 그러나 이러한 전이영역(중간영역)은 증착에 영향을 미치는 조절인자의 조절범위가 매우 좁기 때문에 기판의 이동 등에 의한 기기 내 가스흐름 및 압력의 작은 변화에 의하여도 급격하게 전이영역을 벗어나서 산화물 및 금속성의 증착막 상태로 이동된다. 따라서 안정되게 투과율과 전기전도성이 높은 막을 증착하는 경우 어려움이 따른다. 따라서 이러한 점을 고려하여 본 실험에서는 플라즈마의 상태를 보다 안정적

으로 유지할 수 있도록 타겟 전압을 조절하였다.

Fig. 2는 코팅 시에 인가된 타겟 전압에 따라 소모된 전력을 나타낸 것이다. 인가전력은 첨가된 산소가스의 분압과 인가전압에 의존하는 것을 볼 수 있다. 산소 가스를 증가시키는 경우는 증가된 산소의 양에 따라 Zn에서 ZnO로의 반응이 더욱 활성화되고 금속타겟의 표면이 산화됨에 따라 반응성 산소의 소모량은 줄어서 플라즈마 임피던스는 감소하게 된다. 따라서 임피던스의 감소가 전류의 증가를 가져와서 타겟에의 인가전력은 증가하게 된다. 산소 비율이 일정한 경우에 있어서는 타겟인가 전압의 증가에 따라 420 V 이후부터 인가전력은 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 3은 인가전압에 따른 증착속도(DDR)의 변화를 주입한 산소비율과 인가전압에 따라 나타낸 것이다. 타겟에 인가되는 전압이 상승하게 되면 플라즈마내의 가속

입자의 에너지가 상승하게 되고 따라서 스퍼터되는 물질의 양이 증가하게 된다. 따라서 산소와 결합하지 않는 Zn의 양이 많아지고 타겟표면의 산화 현상은 감소하며, 증착속도는 전압의 증가에 따라 증가하게 되는 것이다.

산소분압이 0.17인 경우 DDR(Dynamic Deposition Rate)은 타겟 전압이 400 V인 경우 약 5,400 Åmm<sup>2</sup>/J에서 전압이 460 V로 증가하면서 약 10,200 Åmm<sup>2</sup>/J로서 증착속도는 거의 2배가량 빨라짐을 알 수 있다.

산소가스 비의 증가에 따라 증착속도가 감소하는 것은 타겟 표면의 산화 상태가 산소량에 의존하기 때문이다 [12, 13]. 타겟 인가전압이 420 V인 경우 산소의 비율이 0.17에서 0.21로 변화하면 DDR은 7,800 Åmm<sup>2</sup>/J에서 7,000 Åmm<sup>2</sup>/J로 감소하였으며 400 V, 440 V, 460 V의 경우에도 같은 경향성을 보이고 있다.

마이크로웨이브를 사용하지 않은 경우에 있어서는 약 6,000 Åmm<sup>2</sup>/J 정도의 증착속도를 얻기 위해서는 타겟의 전압을 430 V 정도로 해야했다[9]. 그러나 마이크로웨이브를 사용한 본 실험의 경우에 있어서는 이보다 10 V 가량 낮은 420 V에서 약 6,000 Åmm<sup>2</sup>/J의 증착속도를 보였다. 코팅중에 마이크로웨이브를 사용함에 따라 같은 증착속도를 보이는 전압이 감소하는 것은 플라즈마가 마이크로웨이브의 에너지를 흡수함에 따라 Ar 이온의 밀도가 증가하기 때문이라고 사료된다.

3.2. 전기 · 광학적 특성

Fig. 4는 인가전압변화에 따른 가시광선 평균 투과율 변화를 나타낸 것이다. 전압이 400 V에서부터 440 V로 변화하면서 가시광선 평균 투과율은 84%에서부터 불투명상태인 0%까지 변화하고 있다. 440 V의 경우에 투과

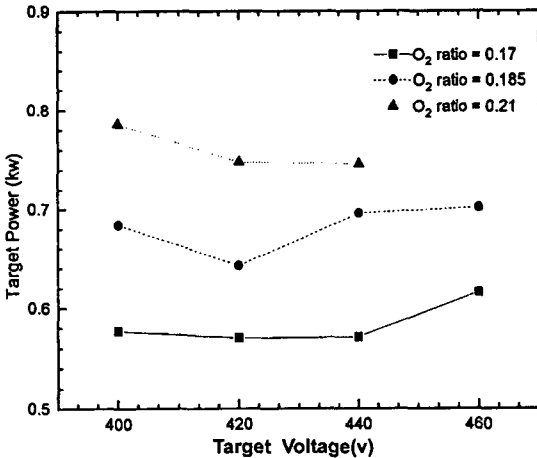


Fig. 2. Change of target power with target voltage and oxygen gas ratio.

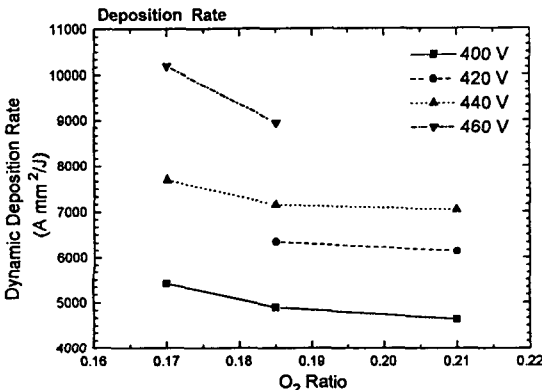


Fig. 3. Change of deposition rate with oxygen gas ratio and target voltage.

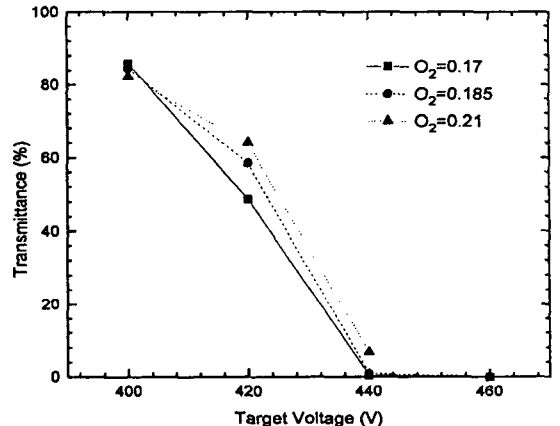


Fig. 4. Change of transmittance with target voltage and oxygen gas ratio.

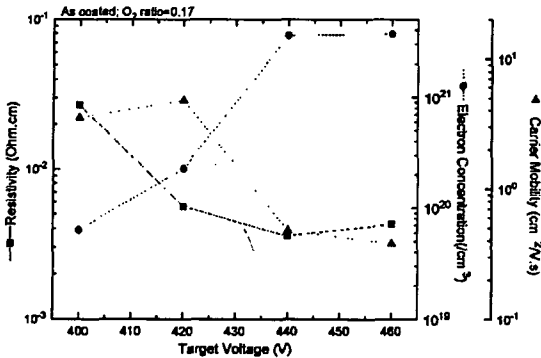


Fig. 5. Electrical properties of as-deposited film at oxygen gas ratio of 0.17.

율이 10% 이하가 되는 것은 앞의 Fig. 3에서 본 것과 같이 증착 속도가 빨라짐에 따라서 스퍼터되는 Zn의 양이 많아지고 결국 산소와 결합하지 못한 Zn이 기판에 증착 됨으로써 금속성의 막이 얻어진 것이다. 이러한 금속상태의 막은 광흡수를 일으키고 따라서 코팅막의 투과율을 떨어뜨린다. 그러나 타겟의 전압의 낮아지면 이와는 반대로 스퍼터되는 Zn의 양이 줄어들고 산소와 반응하는 Zn의 양이 증가되어 막자체가 산화물상태로 증착되어 투과율은 증가하게 된다. 타겟 전압이 400 V로 감소한 경우 가시광선 평균 투과율은 84%로 증가하였다.

Fig. 5는 산소 분압이 0.17인 경우의 전기적 특성을 나타낸 것이다. 인가전압 440 V 이상의 영역에서는 불투명한 금속성 막이 형성되고 전도성도 상대적으로 우수하다. 420 V의 인가전압에서 형성된 막은 이와 동일한 수준의 전도성을 유지하면서도 Fig. 4의 결과와 같이 가시광선 평균 투과율도 50%로 높은 편이다. 그러나 최적 전이영역인 타겟 전압 420 V에서 비저항은  $5.5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 로서 마이크로웨이브를 사용하지 않은 경우의 최적 값에 비해서는 2~3배 높은 편이다[9]. AZO 막은 산소 공공과 Al 도핑에 의한 전도전자의 형성에 의해 전도현상이 발생하는 n형 반도체이다. 코팅막의 비저항의 감소는 전자 농도와 홀 이동도의 변화에 의한 복합 작용에 의해서 발생한다. 금속성 흡수막의 경우 자유전자는  $3 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 으로 높은 편이나 이동도가  $1 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 로 낮다. 이에 반해 420 V에서 증착된 막은 이동도가  $5 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 로 높고 전자농도는 상대적으로 낮은 양상을 띠고 있다. 따라서 이들 두 종류의 막은 상이한 구조로 구성된 것을 알 수 있다.

3.3. 열처리 후 물성 변화

Fig. 6은 타겟 인가전압을 변화시켜 제작한 막에 대해서 400°C의 진공중에서 30분간 열처리한 후의 가시광선

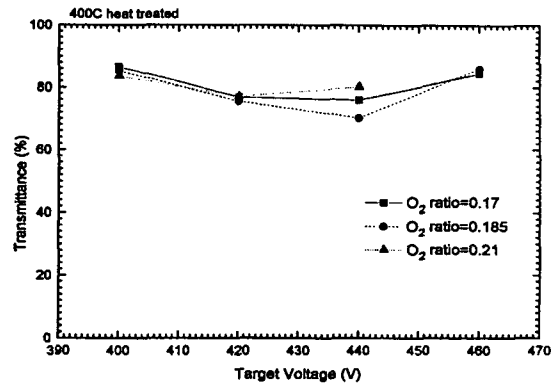


Fig. 6. Light transmittance of heated films by heating for 30 minutes at 400°C in vacuum state.

의 평균투과율을 측정 한 결과이다. 모든 시편의 가시광선 평균 투과율이 70% 이상으로 증가하는 것을 알 수 있다. 진공열처리에 의해 광학적 특성이 개선되는 것은 코팅시 형성되는 산소결합 상태의 ZnO<sub>x</sub> 주상 결정립의 하부입계에 흡착되어 존재하고 있던 산소가 ZnO<sub>x</sub> 결정립 내부로 확산하여 화학양론적인 구조를 형성함에 따라 금속적인 흡수현상이 제거되기 때문으로 추정된다.

특히 인가전압 440 V 이상에서 형성된 AZO 막의 경우에는 Fig. 4에서와 같이 증착직 후, 투과율이 0에 가까운 결과를 보였으나 열처리 후의 투과율은 80%로 급격한 변화를 보이고 있다. 같은 조건에서 마이크로웨이브를 사용하지 않고 형성된 투과특성이 거의 없는 0%에 가까운 금속성 AZO 막의 경우[9] 열처리 후의 투과율 상승은 수%에 불과하며, 증착 직후 평균투과율이 17.5%인 시편도 동일한 열처리 후에 불과 45.8%까지만 향상되기 때문에 큰 대조를 보인다. 마이크로웨이브를 사용하여 증착된 AZO 막의 경우가 열처리후 광학적 투과율이 크게 개선되는 것은 증착 직후에 ZnO 결정립 입계에 보다 많은 양의 산소가 흡착되어있기 때문인 것으로 여겨진다.

Fig. 7은 타겟 인가전압을 변화시켜 제작한 막에 대해서 Fig. 6과 동일한 조건으로 열처리한 AZO 막의 전기적 특성을 측정 한 결과이다. 타겟인가 전압 420 V에서 최저 비저항값인  $2.0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 를 보였다. 420 V에서 증착된막의 경우, 전자수는 Fig. 5와 비교시 열처리 전 후에 거의 일정한 반면에 전자이동도는 열처리 후에 증가하여 전체적으로 비저항값의 감소를 가져왔다. F.R. Blom 등에[10] 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 장

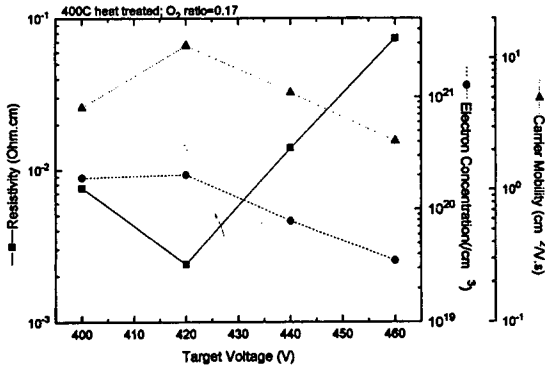


Fig. 7. Electrical properties of heated films by heating for 30 minutes at 400°C in vacuum state.

벽이 생성된다. 장벽의 높이나 고갈영역의 넓이는 입계에서 acceptor 준위의 밀도에 따라 달라지고, 이것이 직접적으로 ZnO:Al 막의 전자농도 및 이동도에 영향을 주게 되는 것이다. 전이영역에서 증착된 막에는 입계에 흡착되어 있던 산소의 밀도가 상대적으로 작고 결정립 자체도 비화학양론적 조성을 가진 상태로 증착된다. 이것을 진공 열처리하면 acceptor 준위를 형성하던 산소 원자가 외부로 탈착되어 장벽의 높이가 낮아지기도 하지만 일부는 결정립 내부로 확산되어 미결정립을 화학양론적 조성에 가깝게 한다.

열처리 전 84%의 투명성을 보였던 400 V에서 증착한 막의 경우에도 열처리전 2×10<sup>-3</sup> Ωcm의 비저항은 7.5×10<sup>-3</sup> Ωcm으로 열처리 후에 감소하였다. 원인으로서는 열처리 전후에 전자 이동도는 거의 동일하였으나 전자 밀도가 열처리 후에 증가하였기 때문이다.

인가전압 440 V 이상에서 형성된 금속성 AZO 막의 경우 열처리 후에 10<sup>2</sup> Ωcm 이상으로 증가하여 전이영역이나 화학양론적 조성의 산화물영역에서 증착된 막과는 다른 거동을 보였다.

#### 4. 결 론

마이크로웨이브를 보조 여기원으로 사용한 직류 magnetron 스퍼터링법으로 AZO(Aluminum doped zinc oxide) 투명전도막을 제작한 결과, 마이크로 웨이브파를 플라즈마에 조사함으로써 증착속도를 높일 수 있었으며 그 결과는 다음과 같다.

1) 마이크로웨이브를 사용하지 않은 경우 약 6,000 Å mm<sup>2</sup>/J 정도의 증착속도의 최적 전이영역을 얻기 위한 타겟의 전압은 430 V이었지만 마이크로웨이브를 사용

한 본 실험의 경우에 있어서는 이보다 10 V 낮은 420 V였다.

2) 타겟전압 420 V 정도 기판의 투과율은 50~70%이었으며 비저항은 5.5×10<sup>-3</sup> Ωcm였다. 이 막을 400°C에서 30분간 열처리한 결과 투과율은 80% 정도로 상승하였으며 비저항값은 2.0×10<sup>-3</sup> Ωcm으로 열처리전에 비해서 50% 이상 감소하였다.

3) 타겟전압 400 V에서 증착한 막은 초기 열처리전 기판의 투과율인 84%를 유지하였으며 열처리전 2×10<sup>-3</sup> Ωcm의 비저항은 7.5×10<sup>-3</sup> Ωcm으로 감소하였다. 타겟전압 440 V 이상에서 증착한 막은 증착직후 투과율이 0에 가까운 불투명 막이지만 열처리 후 기판의 투과율과 같은 80%로 상승되었으며 비저항은 10<sup>2</sup> Ωcm 이상으로 저항이 증가하였다.

#### 참 고 문 헌

- [1] T.J. Coutts, X. Li, M.W. Wanlass, K.A. Emery and T.A. Cessert, IEEE Electron. Lett. 26 (1990) 660.
- [2] T.J. Coutts, N.M. Pearsall and L. Tarricone, J. Vac. Sci. Technol. B. 2(1984) 140.
- [3] E. Takeda, T. Kawaguchi, Y. Nanno, H. Tsutsu, T. Tamura, S. Ishihara and S. Nagata. Proc. Int. Display Research Conf. (1988) p. 155.
- [4] M. Masuda, K. Sakuma, E. Satoh, Y. Yamasaki, H. Miyasaka and J. Takeuchi, Proc. 6th Int. Electronic Manufacturing Conf. (1989) p. 55.
- [5] P.P. Deimel, B.B. Heimhofer, G. Krotz, H.J. Lilienhof, J. Wind, G. Muller and E. Voges, IEEE Photonic Technol. Lett. 2 (1990) 499.
- [6] K.L. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin Solid Films 102, 1 (1983).
- [7] A. Yamada, Wilson W. Wenas and M. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys. 30, L1152 (1991).
- [8] T. Minami, H. Nanto and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys. 24, L605 (1985).
- [9] 유병석, 유세웅, 이정훈, J. Korean Ass. Crystal Growth 6 (1996) 480.
- [10] F.R. Blom, F.C.M. van de pol, G. Bauhous and TH.J.A. Popma, Thin Solid Films. 204 (1991) 365.
- [11] J.F. Smith and A.J. Aronson, Thin Solid Films. 72 (1980) 469.
- [12] S. Schiller, U. Heisig, K. Steinfelder, J. Strumpfel and W. Sieber, Vakuumentchnik, 30 (1981) 1.
- [13] G. Georgiev, N. Feschiev, D. Popov and Z. Uziniv, vacuum 36 (1986) 595.