

펄스 DC 마그네트론 스퍼터링법에 의한 ZnO:Al 박막 증착시 펄스 주파수의 영향

고형덕 · 이충선* · 태원필** · 서수정 · 김용성[†]
성균관대학교 정보통신용 신기능성 소재 및 공정연구센터
*아주대학교 물리학과
**인하대학교 소재연구소
(2004년 4월 16일 접수; 2004년 5월 6일 승인)

Effect of Pulse Frequency on the Properties of ZnO:Al Thin Films Prepared by Pulsed DC Magnetron Sputtering

Hyungduk Ko, Choong-Sun Lee,* Weon-Pil Tai,** Su-Jeong Suh, and Young-Sung Kim[†]

Advanced Material Process of Information Technology, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

*Department of Physics, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

**Institute of Advanced Materials, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received April 16, 2004; Accepted May 6, 2004)

초 록

펄스 dc 마그네트론 스퍼터링법에 의해 유리 기판 위에 AZO(Al-doped ZnO) 박막을 제조하여 박막의 구조적, 전기적 및 광학적 특성을 조사하였다. 본 연구를 위해 1.0 at% Al이 도핑된 ZnO 세라믹 타겟을 사용하였다. XRD 분석을 통하여 30 kHz의 펄스 주파수가 인가되었을 때 c축 배향성이 가장 우수하게 나타났고, 표면 형상 분석을 통하여 매우 치밀한 박막이 성장되었음을 알 수 있었다. 증착율은 펄스 주파수가 증가함에 따라 선형적으로 감소하였고, 30 kHz의 펄스 주파수가 인가되었을 때 비저항은 $8.67 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 의 가장 낮은 비저항을 나타내었으며, UV-vis. 투과율 측정결과, 평균 85% 이상의 높은 투과도를 나타내었다. 이러한 낮은 비저항 및 높은 광 투과도로 볼 때 AZO 박막은 투명 전도성 산화물 박막으로의 응용 가능성을 나타내었다.

ABSTRACT

AZO (Al-doped ZnO) thin films were deposited on glass by pulsed magnetron sputtering method, and their structural, electrical and optical properties were investigated. XRD patterns showed that a highly c-axis preferred AZO film was grown in perpendicular to the substrate when pulse frequency of 30 kHz was applied to the target. Microstructure of thin films showed that the fibrous grain of tight dome shape was grown. The deposition rate decreased linearly with increase of pulse frequency, and the lowest resistivity was $8.67 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ for the film prepared at pulse frequency of 30 kHz. The optical transmittance spectra of the films showed a very high transmittance of 85~90%, within visible wavelength region and exhibited the absorption edge of about 350 nm. The characteristics of the low electrical resistivity and high optical transmittance of AZO films suggested a possibility for the application to transparent conducting oxides.

Key words : Pulsed dc magnetron sputter, Al-doped ZnO, Pulse frequency, Optical properties

1. 서 론

투명한 전도성 산화막은 평판 디스플레이 소자나 박막 태양전지와 같은 광소자의 투명전극으로의 응용 뿐만 아니라 투명한 전자파 차폐막으로써 응용될 수 있다. 이러한 응용을 위해서는 낮은 비저항값($10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega\text{-cm}$)과 가

시광선 영역에서의 높은 광 투과율(85% 이상)을 가져야 한다.¹⁻⁷⁾ 지금까지 투명 전도막으로써 가장 널리 사용되어 온 ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) 막은 광학적, 전기적 성질이 우수하지만 In의 생산단가가 높고, 수소 플라즈마에 노출되는 경우 열화에 의한 안정성이 떨어지는 것으로 보고되고 있다.^{3,4)} 이에 반해, ZnO 박막은 ITO 박막에 비하여 생산 가격이 낮고 플라즈마에서의 안정성이 좋으며 낮은 온도에서 공정이 가능할 뿐만 아니라 ITO 보다 식각이 쉬워, a-Si, CuInSe_2 계열의 태양전지나 큰 면적의 표시 장치 등의 투명 전극용 또는 window 재료로서 ITO를 대체해 왔

[†]Corresponding author : Young-Sung Kim
E-mail : youngsk@skku.edu
Tel : +82-31-299-6702 Fax : +82-31-290-5644

다.^{3,4)} ZnO 박막의 제조법으로는 CVD (Chemical Vapor Deposition), ALE (Atomic Layer Epitaxy), VPE (Vapor Phase Epitaxy), MBE (Molecular Beam Epitaxy) 및 PLD (Pulse Laser Deposition) 등이 있다.⁸⁻¹²⁾ 그러나 산업적인 응용을 위해서는 대면적 증착이 요구되어 지고 이를 위하여 높은 증착율을 가지면서 박막 특성을 우수하게 제어할 수 있는 기술을 필요로 하는데, 최근에 이러한 기술로써 펄스 마그네트론 스퍼터링법이 주목을 받고 있다. 특히 바이폴라 펄스 dc 마그네트론 스퍼터링은 기존의 rf 스퍼터링에 비하여 증착율이 높을 뿐만 아니라, 작업 중 타겟에 발생하는 아크 방전을 최소화하여 박막 제조시 dc 스퍼터링법에 비하여 안정적으로 박막을 제조할 수 있다. 또한, MOCVD나 PLD에 비해서 낮은 온도에서 박막 증착이 가능하며 공정 비용을 절감할 수 있는 장점을 가지고 있다.¹²⁻¹⁶⁾

본 연구에서는 펄스 dc 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 유리 기판 위에 AZO(Al-doped ZnO) 박막을 제조하였다. 박막 증착시 여러공정 변수들 중 박막 품질에 큰 영향을 미칠 것으로 판단하는 증착원의 펄스 주파수 변화에 따른 박막의 전기적 및 광학적 특성을 살펴보았다.

2. 실험방법

본 실험을 위하여 2인치 펄스 dc 마그네트론 스퍼터링 시스템을 사용하였고, 기판으로는 soda lime glass를 사용하였다. 타겟으로는 1.0 at% Al이 혼합된 직경 2인치 크기의 ZnO 세라믹 타겟을 사용하였다. 챔버의 초기 진공도를 5×10^{-6} Torr로 유지한 후, ZnO:Al 타겟 표면의 불순물을 제거하기 위하여 shutter를 닫은 상태에서 5분간 예비 스퍼터링을 실시하였다. 스퍼터링 가스로는 Ar을 사용하였고, 타겟에 인가되는 펄스 주파수의 변화에 따른 박막 특성을 비교하기 위하여 다른 공정 변수는 일정하게 유지하였다. 박막의 두께는 SEM 단면 사진 촬영 및

스타일러스법으로 계산된 증착율을 기초로 AZO 박막을 250~300 nm의 두께로 증착시켰다. Table 1은 실험 조건을 나타낸다.

펄스 dc 마그네트론 스퍼터링으로 제조된 AZO 박막의 결정성을 조사하기 위하여 XRD 분석을 수행하였고, 표면 형상 및 박막 두께를 확인하기 위하여 SEM 분석을 수행하였다. 증착율은 SEM 단면 측정으로부터 얻어진 박막 두께를 증착시간으로 나누어 계산하였다. 박막의 비저항은 박막 표면에 Cu 전극을 형성한 후, van der pauw 방법을 사용하여 측정하였다. 또한, 광학적 특성을 조사하기 위하여 200~800 nm의 파장 영역에서 UV-vis. 분광 분석기를 이용하여 투과도를 측정하고, 광학적 밴드갭을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

육방정계 wurtzite 구조를 나타내는 ZnO에서 기판 표면에 평행한 (002) 면은 높은 원자 충전율로 인해 가장 낮은 표면 에너지를 가지게 되는데, 이로 인해 ZnO는 박막 증착시 c축 방향으로 우선 성장한다.^{1,3,5)} 따라서, 본 실험에서 AZO 박막의 증착은 기판의 온도를 제어하여 가장 작은 표면 에너지를 가지는 (002) 결정면으로 우선 배향을 시켰으며, 최적온도 조건은 350°C로 예비 실험에 의해 결정되었다.

우선, 타겟에 인가되는 펄스 주파수의 변화에 따라 제조된 AZO 박막의 결정성을 조사하기 위하여 XRD 분석을 실행 하였고, 그 결과를 Figs. 1과 2에 나타내었다. 인가된 펄스 주파수에 관계없이, ZnO (100) 및 (101) 결정면이 발견되지 않은 (002) 면으로의 우선 배향성이 매우 뛰어난 결정 성장을 나타내었다. 그 중 (002) 면의 피크 세기는 30 kHz가 인가되었을 때 가장 크게 나타났다. 이와 같은 결과로부터, 펄스 dc 마그네트론 스퍼터링을 통

Table 1. Experimental Conditions in Pulsed DC Magnetron Sputtering

Parameter	Value
Target	ZnO + 1.0 at% Al (99.99%), 2 inch diameter
Power mode	Asymmetric bipolar pulsed dc Frequency : 10~50 kHz Positive duty : 15% Negative duty : 35%
Base pressure	5×10^{-6} Torr
Working pressure	5 mTorr
Ar gas flow rate	20 sccm
Substrate temperature	350°C
Substrate distance	7 cm

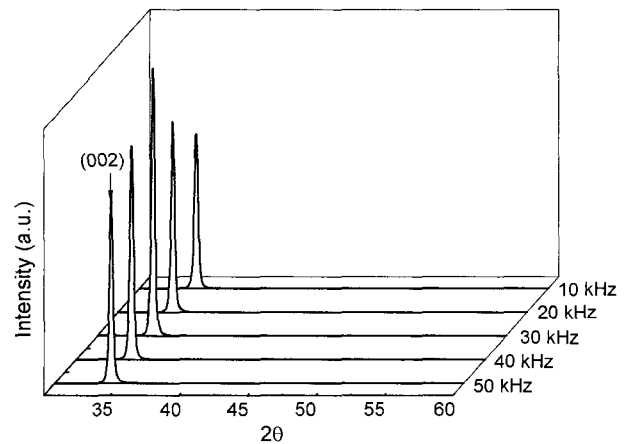


Fig. 1. The XRD patterns of Al-doped ZnO thin films deposited at different pulse frequency.

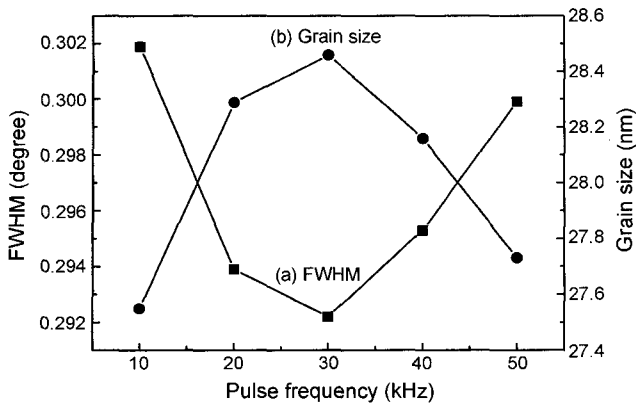


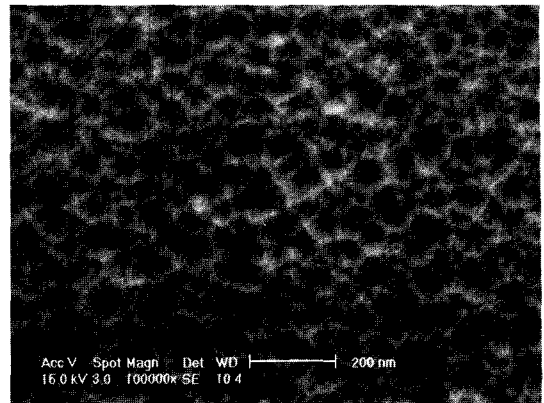
Fig. 2. FWHM of XRD diffraction peak (a) and grain size (b) of Al-doped ZnO films as a function of pulse frequency.

하여 c축 결정 배향성이 매우 우수한 AZO 박막을 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

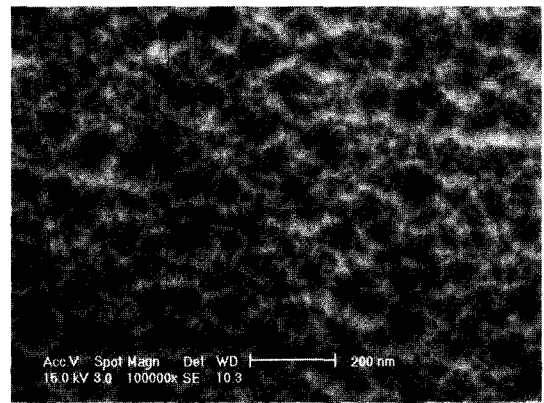
Fig. 2는 펄스 주파수에 따라 제조된 AZO 박막의 (002)면의 XRD 피크의 반가폭(FWHM) 및 결정립 크기를 나타낸다. 결정립 크기는 XRD 피크의 반가폭 크기로서 알 수 있는데, 일반적으로 반가폭 크기가 클수록 결정립 크기는 작아진다.³⁾ 본 연구에서, 결정립 크기는 Scherrer법으로 계산하였고,¹⁷⁾ 반가폭이 감소할수록 결정립 크기는 증가하였다. 그림에서 알 수 있듯이, 펄스 주파수가 10 kHz로부터 30 kHz로 증가했을 때 반가폭은 감소하였으나, 30 kHz 이상에서는 반가폭이 다시 증가하였다. 따라서, 30 kHz의 펄스 주파수가 인가되었을 때, 결정립이 가장 크게 성장하여 결정입계에서의 결함이 가장 작아졌고 이로 인해 결정화도가 가장 우수한 AZO 박막이 성장하였음을 알 수 있었다.

본 실험에서 제조된 AZO 박막의 표면 형상을 관찰하기 위하여 SEM 측정을 실행 하였고, 이를 Fig. 3에 나타내었다. 박막의 표면은 인가된 펄스 주파수에 상관없이 치밀하고 평탄한 돔 형태의 섬유상(fibrous grain)으로 관찰되었으나, 30 kHz의 주파수가 인가되었을 때 가장 치밀하고 평탄하게 박막이 성장하였음을 알 수 있었다. 이는 Thornton의 구조영역모델(structure zone model)과 일치하는 결과이다. 이 모델에 따르면, 표면 구조는 T/T_m (T : 기판온도, T_m : ZnO 녹는점) 및 Ar 압력에 따라 4가지 형태로 나누는데, 본 실험에서는 $T/T_m=0.27$, Ar 압력이 5 mTorr로써 Thornton이 제시한 섬유상이 제조되는 조건과 일치한다.⁴⁾

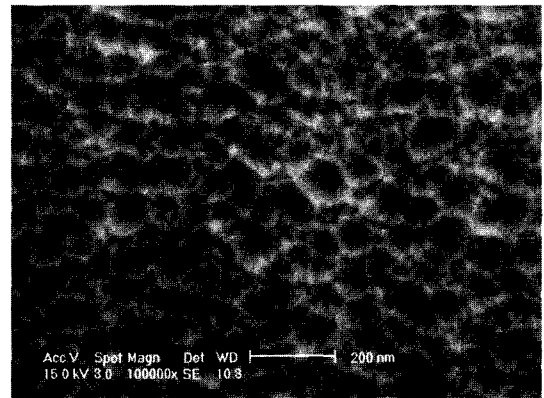
Fig. 4는 펄스 주파수의 변화에 따른 AZO 박막의 증착율을 나타낸다. 펄스 주파수가 10 kHz일 때 가장 큰 26 nm/min의 증착율을 보였고, 펄스 주파수가 증가함에 따라 선형적으로 감소하여 50 kHz일 때는 8.5 nm/min의 가장 낮은 증착율을 나타내었다. 일반적으로 펄스 dc 마그네트론 스퍼터링에 의한 박막 증착시 펄스 주파수는 증



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. SEM micrographs of the Al-doped ZnO thin films prepared at different pulse frequency of (a) 10 kHz, (b) 30 kHz, and (c) 50 kHz.

착율에 별다른 영향을 미치지 않는 것으로 보고 되고 있으나,^{16,17)} Ar 가스로 스퍼터링된 본 연구에서는 펄스 주파수가 증착율에 상당한 영향을 미치는 것으로 나타났다.

Fig. 5는 펄스 주파수에 따른 AZO 박막의 비저항의 변화를 나타낸다. 펄스 주파수를 10 kHz부터 30 kHz로 증가시켰을 때는 제조된 AZO 박막의 비저항이 점차로 감소하여 30 kHz의 펄스 주파수가 인가되었을 때 8.67×10^{-4}

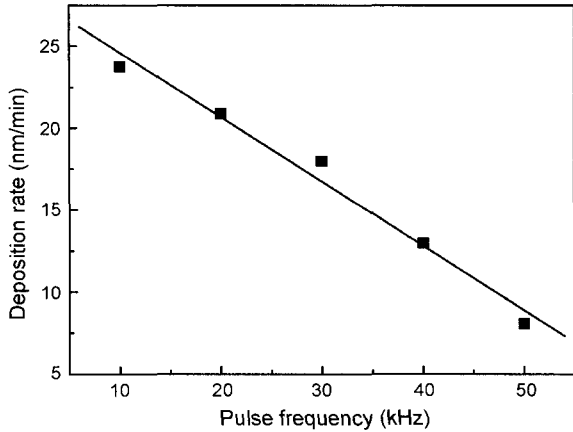


Fig. 4. The deposition rate of Al-doped ZnO thin films prepared at different pulse frequency.

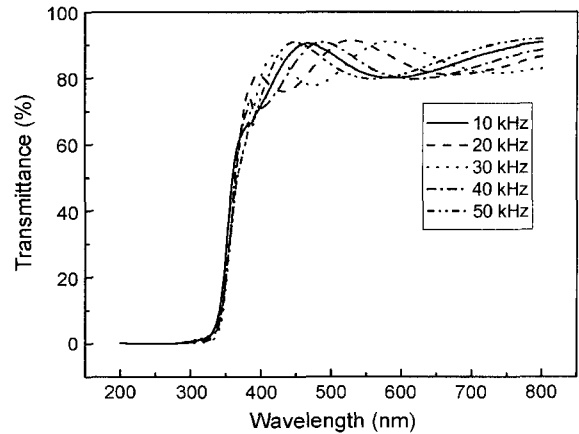


Fig. 6. The optical transmittance spectra of Al-doped ZnO thin films at different pulse frequency.

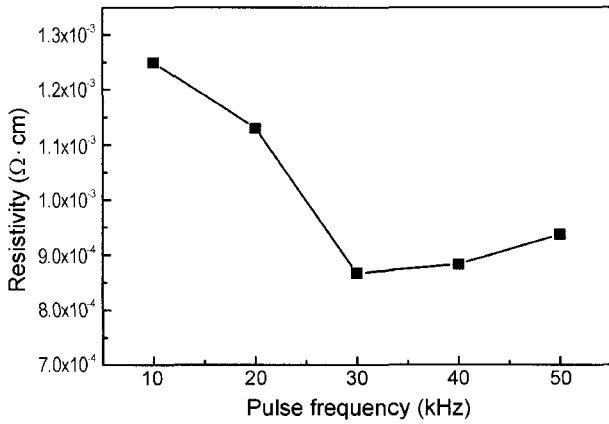


Fig. 5. The resistivity of Al-doped ZnO thin films prepared at different pulse frequency.

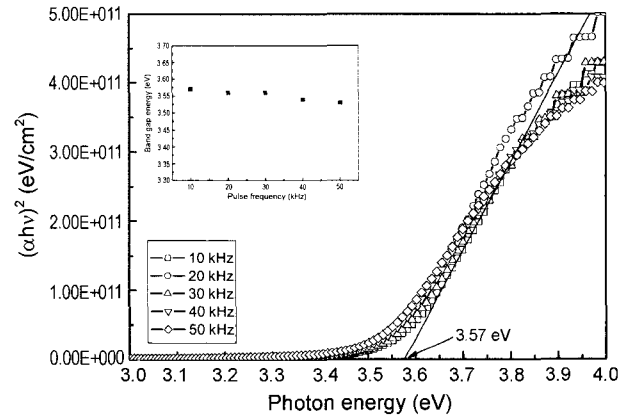


Fig. 7. $(\alpha hv)^2$ vs. $h\nu$ plot from the data related to transmittance spectra.

$\Omega\text{-cm}$ 의 가장 낮은 비저항을 나타내었고, 이후 펄스 주파수를 증가시켰을 때는 비저항이 약간 증가하는 결과를 나타내었다. 이는 Figs. 1과 2에서 보여준 펄스 주파수에 따른 결정립 크기 및 c 축 성장성의 변화와 일치하는 결과로써, 결정립 크기 및 c 축 성장성과 비저항 간에 매우 밀접한 상관관계가 있음을 보여준다. 이와 같이, 펄스 주파수가 30 kHz를 인가하였을 때 가장 낮은 비저항을 가지는 이유는, 30 kHz의 펄스 주파수까지는 증착속도가 감소함에 따라 입사된 입자가 안정한 위치로 이동하기가 쉬워 결정화가 촉진되고 이는 c 축 방향으로 결정립을 성장시켜 입자간 저항이 감소하지만,^{3,7)} 30 kHz 이상의 주파수가 인가되었을 때는 플라즈마 밀도의 증가에 따른 입자의 운동 에너지의 증가로 인해 박막 성장 중에 결합밀도가 증가하였기 때문이라고 판단된다.¹⁸⁾

Fig. 6은 펄스주파수의 변화에 따른 AZO 박막의 상온에서 200~800 nm 파장 영역에서의 투과 스펙트럼을 나타낸다. 약 350 nm에서 흡수단이 나타났으며, 가시광선 영역에서의 투과율은 85~90%로써 투명한 AZO 박막이 제조

되었음을 알 수 있었다. 인가된 펄스 주파수에 관계없이 제조된 모든 AZO 박막의 스펙트럼에서 명확한 oscillation을 보여주는 간섭 줄무늬 모양(interference fringes)이 나타났는데, 이는 표면 평활도가 비교적 우수한 박막이 형성되었음을 의미한다.⁴⁾

AZO 박막의 광 밴드갭을 구하기 위하여 Fig. 6에서 보여진 UV-vis. 투과율로부터 $(\alpha hv)^2$ vs. $h\nu$ 의 관계를 구하였고, 이를 Fig. 7에 나타내었다(α : 흡수계수, h : 플랑크 상수, ν : 주파수). Fig. 7의 곡선의 변곡점에서 직선을 그어 에너지축의 교점까지 외삽을 하면 그 부분이 광 밴드갭 에너지를 나타내는데, 본 연구에서는 타겟에 인가된 펄스 주파수가 AZO 박막의 밴드갭에 별다른 영향을 미치지 않는 것으로 나타났고, 전체적으로 3.53~3.57 eV의 광 밴드갭 에너지를 나타내었다. 이 값은 ZnO 다결정 박막의 밴드갭 에너지 (약 3.30 eV) 보다 높는데, 이는 Al도핑으로 자유 전자 농도가 증가하여 발생하는 Burstein-Moss 효과와 일치하는 결과이다.⁹⁾

이상의 결과로부터 펄스 dc 마그네트론 스퍼터링에 의

해 AZO 박막의 증착시, 타겟에 인가되는 펄스주파수의 변화는 박막의 결정화도, 결정립의 크기와 전기적 특성에 영향을 미치므로 30 kHz가 인가되었을 때 가장 우수한 구조적 및 전기적 특성을 나타내었다. 광학적 특성에서는 펄스 주파수의 변화에 따라 제조된 모든 시편에서 85%에서 90%의 높은 투과율을 나타내었고, 에너지 밴드갭은 3.53~3.57 eV로써, 순수한 ZnO 보다 다소 높게 측정되었다.

4. 결 론

본 연구에서 펄스 dc 마그네트론 스퍼터링법으로 Al이 도핑된 ZnO 박막을 제조하였으며, 타겟에 인가되는 펄스 주파수에 따른 박막의 구조적, 전기적 및 광학적 특성을 조사하였다. 30 kHz의 펄스 주파수가 인가되었을 때 가장 뛰어난 c축 배향성을 나타내었을 뿐만 아니라 가장 치밀한 박막 성장을 나타내었으며, $8.67 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 의 매우 낮은 비저항을 나타내었다. 광학적 특성 분석 결과, 가시광선 영역에서 85~90%의 우수한 투명도를 나타내었고, 광 밴드갭 에너지는 약 3.53~3.57 eV으로 나타났다. 따라서 펄스 dc 마그네트론 스퍼터링에 의해 ITO 박막에 상응하는 전기 및 광학적 특성을 갖는 AZO 투명 전도 산화막을 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 성균관대학교 정보통신용 신기능성 소재 및 공정연구센터의 지원에 의한 것입니다.

REFERENCES

1. S. H. Jeong and J. H. Boo, "Influence of Target-to-Substrate Distance on the Properties of AZO Films Grown by RF Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, **447-48** 105-110 (2004).
2. C. Agashe, O. Kluth, G. Schope, H. Siekmann, J. Hupkes, and B. Rech, "Optimization of the Electrical Properties of Magnetron Sputtered Aluminum-Doped Zinc Oxide Films for Opto-Electronic Applications," *Thin Solid Films*, **442** [2] 167-72 (2003).
3. E.-G. Fu, D.-M. Zhuang, G. Zhang, Z. Ming, W.-F. Yang, and J.-F. Liu, "Properties of Transparent Conductive ZnO:Al Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering," *Microelectronics J.*, **35** 383-87 (2004).
4. D. Y. Song, A. G. Aberle, and J. Xia, "Optimisation of ZnO:Al Films by Change of Sputter Gas Pressure for Solar Cell Application," *Appl. Surf. Sci.*, **195** [4] 291-96 (2002).
5. J.-M. Ting and B. S. Tsai, "DC Reactive Sputter Deposition of ZnO:Al Thin Film on Glass," *Mater. Chem. Phys.*, **72** [2] 273-77 (2001).
6. V. Musat, B. Teixeira, E. Fortunato, R. C. C. Monteiro, and P. Vilarinho, "Al-Doped ZnO Thin Films by Sol-Gel Method," *Sur. Coat. Tech.*, **180-81** 659-62 (2004).
7. S. H. Yi, J. K. Kim, H. K. Hong, and Y. K. Sung, "Electrical and Structural Properties of ZnO Thin Films Deposited by Magnetron Sputtering," *J. Eng. Sci. & Tech.*, **34** 13-9 (1997).
8. S.-S. Lin, J.-L. Huang, and D.-F. Lii, "The Effects of R.F. Power and Substrate Temperature on the Properties of ZnO Films," *Sur. Coat. Tech.*, **176** [2] 173-81 (2004).
9. F. K. Shan and Y. S. Yu, "Band Gap Energy of Pure and Al-Doped ZnO Thin Films," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** [6] 1869-72 (2004).
10. D. H. Zhang, Q. P. Wang, and Z. Y. Xue, "Photoluminescence of ZnO Films Excited with Light of Different Wavelength," *Appl. Surf. Sci.*, **207** 20-5 (2003).
11. J. Wang, G. Du, Y. Zhang, B. Zhao, X. Yang, and D. Liu, "Luminescence Properties of ZnO Films Annealed in Growth Ambient and Oxygen," *J. Cryst. Growth*, **263** 269-72 (2004).
12. Q. P. Wang, D. H. Zhang, H. L. Ma, X. H. Zhang, and X. J. Zhang, "Photoluminescence of ZnO Films Prepared by R. F. Sputtering on Different Substrates," *Appl. Surf. Sci.*, **220** 12-8 (2003).
13. P. J. Kelly, C. F. Beevers, P. S. Henderson, R. D. Arnell, J. W. Bradley, and H. Backer, "A Comparison of the Properties of Titanium-Based Films Produced by Pulsed and Continuous DC Magnetron Sputtering," *Sur. Coat. Tech.*, **174-75** 795-800 (2003).
14. F. Fenske, P. Reinig, B. Selle, and W. Fuhs, "Pulse-Sputter Deposition of Highly <100>-Oriented Crystalline Silicon Films," *Sur. Coat. Tech.*, **174-75** 801-04 (2003).
15. U. Krause, M. List, and H. Fuchs, "Requirements of Power Supply Parameters for High-Power Pulsed Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, **392** [2] 196-200 (2001).
16. K. Koski, J. Holsa, and P. Juliet, "Surface Defects and Generation in Reactive Magnetron Sputtering of Aluminium Oxide Thin Films," *Sur. Coat. Tech.*, **115** 163-71 (1999).
17. B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction," 2nd Edition, pp. 92-106, Addison-Wesley, Philippines, 1978.
18. E. V. Barnat and T.-M. Lu, "Pulsed and Pulsed Bias Sputtering Principles and Applications," pp. 109-28, Kluwer Academic Publishers, USA, 2003.