

## Cosputtering법으로 증착한 ZnO박막의 Al도핑농도가 미세구조 및 물리적 특성에 끼치는 효과

임근빈 · 이종무<sup>†</sup>  
인하대학교 신소재공학부

### Effects of Al Doping Concentration on the Microstructure and Physical Properties of ZnO Thin Films Deposited by Cosputtering

Keunbin Yim and Chongmu Lee<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering, Inha University

(2005년 8월 2일 받음, 2005년 9월 5일 최종수정본 받음)

**Abstract** Dependence of the crystallinity, surface roughness, carrier concentration, carrier mobility, electrical resistivity and transmittance of Al-doped ZnO films deposited on glass substrates by RF-magnetron sputtering on effects of the ratio of the RF power for AlZnO to that for ZnO (R) have been investigated. X-ray diffraction spectra show strong preferred orientation along the c-axis. The full width at half maximum (FWHM) of the ZnO (002) peak decreases slightly as R increases in the range of  $R < 1.0$ , whereas it increases substantially in the range of  $R > 1.0$ . Scanning electron micrographs (SEM) show that the ZnO film surface becomes coarse as R increases. The carrier concentration and the carrier mobility in the ZnO thin film are maximal for  $R=1.5$  and 1.0, respectively. The electrical resistivity is minimal for  $R=1.0$ . The transmittance of the ZnO:Al film tends to increase, but to decrease slightly in the range of  $R > 0.5$ . It may be concluded that the optimum R value is 1.0, considering all these analysis results. The cause of the changes in the structure and physical properties of ZnO thin films with R are also discussed.

**Key words** RF-magnetron sputtering, RF power, transparent conducting oxide (TCO), transmittance.

## 1. 서 론

ITO (indium tin oxide)는 가시광선 영역에서의 높은 투과도(~90% at 550 nm), 낮은 비저항( $\sim 2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ ), 높은 일함수를 가지므로 LCD (liquid crystal display), PDP (plasma display panel), 유기EL(OLED)과 태양전지 분야의 투명전극으로 널리 사용된다.<sup>1)</sup> 그럼에도 불구하고 ITO는 원료물질인 In의 생산단가가 높고, 플라즈마에 노출되는 경우 열화되어 특성이 변하는 것이 커다란 문제점으로 지적되고 있다. 이에 반해 ZnO는 적외선 및 가시광선 영역에서 투과도와 전기전도도가 높고 플라즈마에 대한 내구성이 우수하기 때문에 방사선에 노출되는 태양전지의 투명전극용으로 특히 유력하다.<sup>2,3)</sup> 또한 낮은 온도에서 공정이 가능하고 원료 가격이 저렴하므로 ITO를 대체할 대면적 디스플레이의 투명전극용 또는 window용 재료로서 각광받고 있다.

Undoped ZnO는 n형 반도체이지만, 전기전도도가 충분히 높지 못하기 때문에 Al, In, Ga, B 등의 불순물을 도

핑한 doped-ZnO가 투명전극용으로 많이 연구되고 있다.<sup>4,5)</sup> 특히 Al-doped ZnO(AZO)는 낮은 비저항( $\sim 2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ )을 나타내므로 투명전극용으로 적합하다.<sup>6)</sup> 그러나 알루미늄 도핑으로 ZnO의 전기전도도는 쉽게 높일 수 있지만 높은 투과도가 필요한 평판디스플레이 패널의 투명전극으로 사용하기 위해서는 투과도를 개선하기 위한 더 많은 노력이 요청된다. 여기서는 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 AZO 박막을 증착함에 있어 투과도에 가장 많은 영향을 끼치는 것으로 생각되는 Al농도를 RF 전력비에 변화시켜 Al농도의 최적조건을 결정하는 연구를 수행하였다. 즉, ZnO의 RF 전력에 대한 AlZnO의 RF 전력비(R)가 AZO박막의 구조와 전기적, 광학적 성질에 끼치는 효과를 조사하였다.

## 2. 실험 방법

유리 기판 (Corning 7059) 위에 3인치의 ZnO(99.9wt%)와 AlZnO(ZnO: 97wt%, Al: 3wt%)의 타깃을 각각 사용하여 cosputtering법으로 AZO박막을 성장시켰다. 이때 각각의 타깃과 기판 사이의 거리는 8 cm였다. 막 증착전

<sup>†</sup>E-Mail : cmlee@inha.ac.kr

**Table 1.** Al contents in the AZO films grown with various AZO RF powers

AZO RF Power (W)	0	50	100	150	200
Al concentration (wt%)	0	0.95	1.38	1.92	2.15

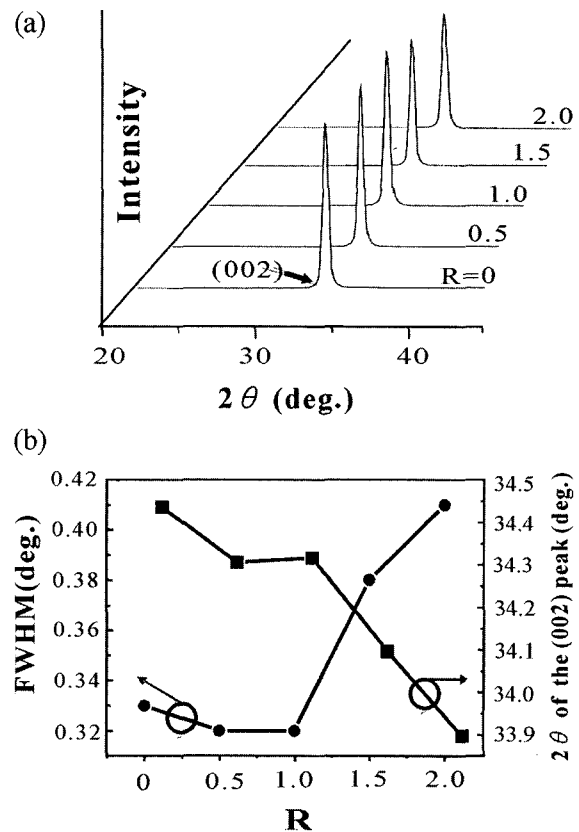
**Table 2.** The standard magnetron sputtering process parameters for AZO thin film deposition

Target	3 in ZnO(99.9wt%), 3 in AlZnO (Zn: 97 wt%, Al: 3 wt%)
Basic pressure	10 <sup>-6</sup> torr
Process pressure	0.05 torr
Ar gas flow rate	20 sccm
Substrate temperature	200°C
ZnO RF power	100 W
AlZnO RF power	0, 50, 100, 150, 200 W

기판을 아세톤과 메탄올로 각각 10분 동안 세정하고 DI water로 행균 후 질소가스로 건조시켰다. 기저진공 상태는 10<sup>-6</sup> Torr이었다. Ar 가스의 유량은 20 sccm 공정압력은 0.05 Torr로 각각 고정하였다. 기판온도 역시 200°C로 고정시켰고, 균일한 AZO박막을 얻기 위해 기판을 회전시켰다. 또한 ZnO에 대한 RF 전력을 100 W로 고정된 상태에서 AlZnO에 대한 RF 전력을 0, 50, 100, 150, 200 W로 변화시켰다. Table 1은 ZnO의 RF 전력에 대한 AlZnO의 RF 전력비(R)의 변화에 따른 AZO박막에서의 Al농도를 X-ray 분광기(EDX)를 통해 관찰한 결과 값이다. 또한 Table 2는 자세한 실험조건을 나타냈다. 이와 같이 만들어진 시편들에 대해 Cu K $\alpha$  특성 X선을 사용하는 X-ray 회절 (XRD:Rigaku 2500PC)에 의하여 AZO박막의 결정성을 조사하였다. 그리고 SEM을 이용하여 AZO막의 미세구조를 관찰하였으며,  $\alpha$ -step (Dektak-3)을 사용하여 AZO막의 두께를 측정하였다. 또한 Hall 측정장비(HEM-2000)를 이용하여 캐리어 농도, 캐리어 이동도, 전기적 비저항을 측정하였으며, UV/VIS 분광기를 사용하여 AZO막의 투과도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 ZnO의 RF 전력에 대한 AlZnO의 RF 전력비(R)의 변화에 따른 AZO박막의 XRD 스펙트럼의 변화를 나타낸 그림이다. 일반적으로 스테링법으로 증착한 AZO박막은 다결정질이며 각 결정들은 기판에 수직인 c-축 방향으로 성장한다. ZnO(002) 피크만 유일하게 관찰되는 것으로 보아 자기조직화(selftexturing phenomenon)으로 인해 c-축 우선배향성이 강함을 알 수 있다.<sup>7)</sup> R값이 증가함에 따라 (002)피크 강도는 아주 조금씩 증가



**Fig. 1.** (a) The XRD spectra and (b) the full width at half maximum(FWHM) and the diffraction angle of the ZnO(002) peak for the AZO thin films deposited by RF magnetron sputtering.

하다가 R=1일 때 최대가 되고, R>1로 증가할 경우는 강도가 다시 줄어들었다. 강도가 줄어드는 결과와 Fig. 1(b)의 반가폭이 증가하는 결과로부터 결정성이 약화됨을 알 수 있는데, 그런 결과의 이유는 AlZnO의 RF 전력을 높이면 다량의 Al<sup>3+</sup>이온이 생성되어 Al<sup>3+</sup>이온이 Zn<sup>2+</sup>이온 자리로 치환해 들어가 결정성이 저하될 것 이라고 생각할 수 있다. 그런데 만일 Al<sup>3+</sup>이온이 Zn<sup>2+</sup>이온의 자리로 들어간다면, Al<sup>3+</sup>이온(0.050 nm)이 Zn<sup>2+</sup>이온(0.089 nm)보다 반경이 더 작기 때문에 (002) ZnO의 결정격자 인자가 감소하거나, ZnO피크가 더 높은 각도로 이동해야 한다.<sup>8)</sup> 그러나 Fig. 1(b)에서 보는 바와 같이 AlZnO에 대한 RF 전력을 증가함에 따라 ZnO (002)피크의 2θ가 감소하는 반대의 결과가 관찰되었다. R>1인 범위에서 ZnO (002)피크가 큰 이동을 보이는데, 이것으로부터 상당량의 Al<sup>3+</sup>이온이 Zn<sup>2+</sup>이온 자리로 치환되어 들어가기 보다는 틈새 자리에 들어 감을 알 수 있다. 또한 ZnO (002)피크의 반가폭은 Al에 대한 R=1일 때 가장 작았으며 R값을 1.0 이상으로 증가시킬 경우 반가폭이 증가함으로써 결정성이 현저히 저하되는 경향을 나타내었다. AZO박막을 제조함에 있어 결정립의 배향성이 좋

은 우수한 결정을 얻기 위해서는 R를 잘 조절하는 것이 매우 중요함을 알 수 있다.

Fig. 2는 여러 다른 R 값으로 스퍼터 증착한 AZO 박막의 SEM사진이다. R < 1인 경우에는 전체적인 형상은 RF 전력의 변화에 따라 큰 차이를 보이지 않지만, R < 1.5으로 증가시킬 경우 증착된 박막의 결정립 크기가 커지면서 전체적으로 막 표면이 매우 거칠어지는 경향을 보인다. 이러한 표면형상의 변화는 R값이 큰 경우 높은 AlZnO RF 전력으로 AZO박막 표면에서 재스퍼터링(resputtering)으로 인한 결과로 사료된다. 또한 R값에 따른 표면 거칠기의 변화는 결정성의 변화와도 잘 일치한다. 따라서 결론적으로 말하면 RF마그네트론 스퍼터링법으로 AZO 박막을 증착함에 있어 R < 1.0일 때 결정성과 표면형상이 우수한 막을 성장시킬 수 있다.

Fig. 3은 R값에 따른 AZO박막의 캐리어 농도, 캐리어 이동도 및 비저항을 나타낸 그래프이다. R가 증가함에

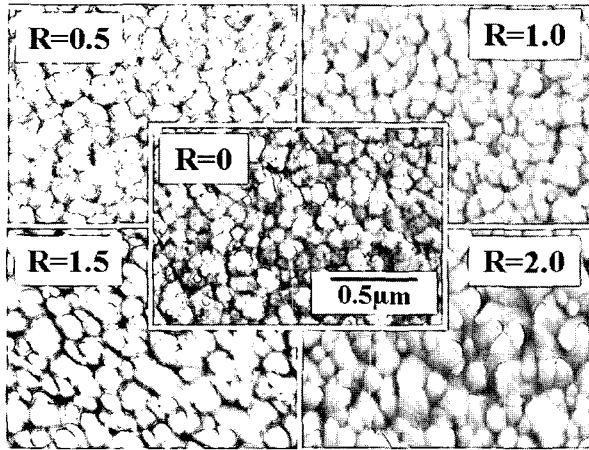


Fig. 2. Plan-view SEM micrographs of AZO thin films for different R (the ratio of the RF power for AlZnO sputtering to that for ZnO sputtering) values.

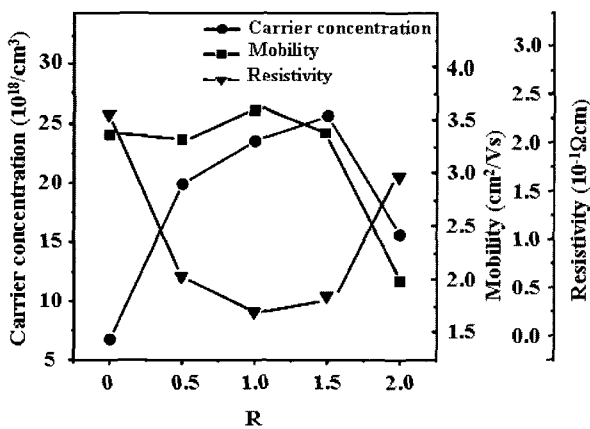


Fig. 3. The carrier concentration, carrier mobility, and electrical resistivity of the AZO thin films as functions of R.

에 따라 막 내의 Al의 농도가 증가하여 캐리어 농도와 캐리어 이동도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 이것은 R가 증가함에 따라 막 내에서의 n형 도펀트인 Al의 농도가 증가하기 때문이다. 그러나 R=2인 경우에는 캐리어 농도가 급격히 감소하게 되는데, 이는 AlZnO 전력이 증가하면서 Al의 농도가 과다하여 박막내에서 캐리어-캐리어와 캐리어-결점과의 상호작용으로 인해 캐리어 농도가 감소한다고 추정할 수 있다.<sup>9-11)</sup> R < 1.5범위에서는 비슷한 캐리어 이동도를 나타내었으나, R=2.0일 때에는 캐리어 이동도가 아주 낮았다. 이것은 R가 증가함에 따라 다량의 Al 유입으로 인해 불순물산란(ionized impurity scattering)이 심화되는 데에 기인한다. 이러한 캐리어 농도와 이동도의 변화로 인해 비저항값은 R=1.0일 때 최소값을 나타냈으며 R > 1.0에서 다시 증가하는 경향을 나타냈다.

Fig. 4(a)는 유리 기판 위에 증착된 AZO 박막의 투과도를 R의 함수로 plot한 것이다. 투과도 곡선은 정상파(standing wave)의 특성을 보이는데, 이것은 AZO막과 유리기판의 경계에서 반사되어 나오는 광과 입사광간의 간

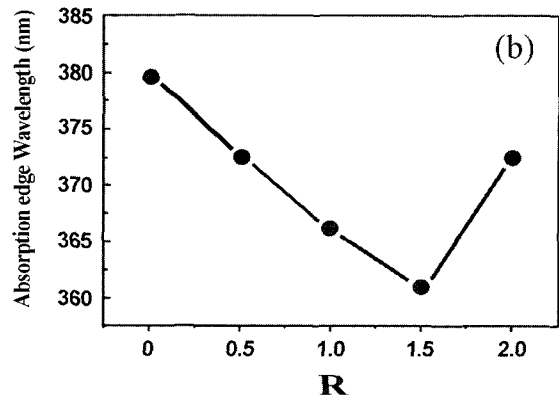
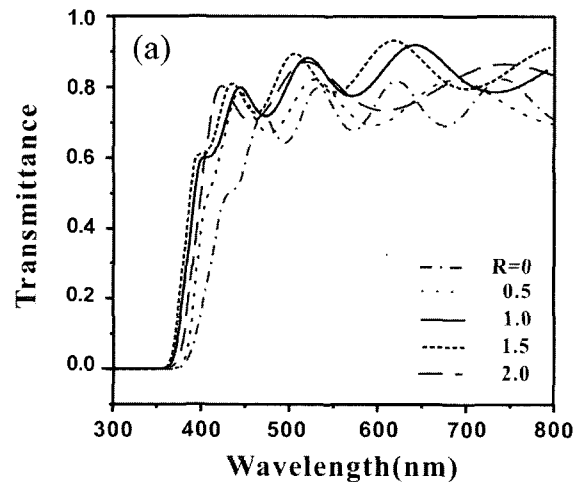


Fig. 4. (a) The transmittance spectra for the AZO thin films deposited by RF magnetron sputtering with different R values and (b) the absorption edge wavelength as a function of R.

섭으로 인한 것이다. 투과도 측정결과 undoped-ZnO(R=0)를 제외한 모든 AZO박막 (R≠0)에 대해 평균 80% 이상의 높은 투과율이 측정되었고, 500 nm의 파장대에서는 모든 샘플이 대략 90%의 높은 투과도를 나타내었다. R가 증가할수록 투과도는 두드러지게 향상되는 경향을 보이며 R=1.0과 1.5에서 특히 높은 투과도가 관찰되었다. 그러나 R가 2.0으로 증가됨에 따라 투과도는 다시 감소했다. 광학적 특성은 표면 형상과 밀접한 관계를 갖는데, 앞서 SEM사진으로부터 R가 2.0일 때 매우 거친 표면을 확인한 바 있다. Fig. 4(b)는 전력비(R)에 따른 흡수끝머리(absorption edge) 파장의 이동변화를 나타낸 것이다. Undoped ZnO는 다른 샘플과 비교할 때 흡수끝머리가 상대적으로 긴 380 nm 파장대에서 나타났으며, R=2일 때 다시 흡수끝머리가 375 nm로 다시 긴 파장대에서 보였다. 일반적으로 짧은 파장에서의 떨어지는 밴드와 밴드 사이 변화의 기본적인 띠사이 흡수와 관련이 있다. 이는 입사광의 에너지가 증가하여 AZO박막에 의해서 흡수되는 양이 증대되므로 나타나는 현상이다. 이것은 n형 반도체인 AZO의 전도대위에 축퇴(degenerate) 되어있는 상태밀도가 낮은 에너지부터 자유전자가 채워지기 때문에 자유전자 농도가 클수록 광학적 에너지갭이 커지는 이른바 Moss-Burstein 효과에 의한 것으로 판단된다.<sup>12)</sup>

#### 4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링법에 의하여 AZO박막을 증착함에 있어 R (ZnO 타겟의 RF 전력에 대한 AlZnO 타겟의 RF power 비)값을 변화시킴으로써 Al도핑농도를 변화시킴에 따라 AZO박막의 구조적, 전기적 및 광학적 성

질이 크게 달라지는 것으로 조사되었다. 투명전극용 AZO박막을 증착할 경우 적정 R값은 1.0이다. 또한 R=1.0인 경우의 캐리어 농도, 이동도 및 비저항값은 각각  $2.35 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ,  $3.62 \text{cm}^2/\text{Vs}$ ,  $2.25 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 로 조사되었고, 투과율은 90% 정도로 높게 측정되었다.

#### 참 고 문 헌

1. H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain and C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, PA(1995).
2. S. Mayer and K. L. Chopra, *Sol. Ener. Mat.*, **17**, 319 (1998).
3. H. A. Wanka, E. Lotter and M. B. Shubert, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **336**, 657 (1994).
4. M. Hiramatsu, K. Imaeda, N. Horio and T. Goto, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16**, **2**, 669 (1998).
5. M. Chen, Z. L. Pei, C. Sun, J. Gong, R. F. Huang and L. S. Wen, *Materials Science and Engineering B*, **85**, 2/3,212 (2001).
6. J. Hu and R. G. Gordon, *J. Appl. Phys.Lett.*, **71**, 880 (1992).
7. X. Jiang, C. L. Jia and B. Szyszka, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3090 (2002).
8. K. C. Park, D. Y. Ma and K. H. Kim, *Thin Solid Films*, **305**, 201 (1997).
9. M. Chen, Z. L. Pei, X. Wang, C. Sun and L. S. Wen, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A19**, 963 (2001).
10. J. Mass, P. Bhattacharya and R. S. Katiyar, *Mat. Sci. and Eng.*, **B103**, 9 (2003)
11. T. Minami, H. Nanto and S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, L605 (1985)
12. K. Tominaga, M. Kataoka, T. Ueda, M. Chong, Y. Shintami and I. Mori, *Thin Solid Film*, **253**, 9 (1994)