

Al-doped ZnO 투명 전도성 박막(TCO)의 전기적 광학적 특성

홍윤정 · 이규만[†] · 김인우*

[†]한국기술교육대학교 신소재공학과, *삼성전자 AMLCD 사업부

Electrical and Optical Properties of Al-doped ZnO Thin Films

Youn Jeong Hong, Kyu Mann Lee[†] and In Woo Kim*

[†]Dept. of Advanced Materials Engineering, Korea University of Technology and Education,

*AMLCD Division, Samsung Electronics

ABSTRACT

ITO(Indium Tin Oxide) is the most attractive TCO(Transparent Conducting Oxide) materials for LCD, PDP, OLEDs and solar cell, because of their high optical transparency and electrical conductivity. However due to the shortage of indium resource, hard processing at low temperature, and decrease of optical property during hydrogen plasma treatment, their applications to the display industries are limited. Thus, recently the Al-doped ZnO(AZO) has been studied to substitute ITO. In this study, we have investigated the effect of different substrate temperature(RT, 150°C, 225°C, 300°C) and working pressure(10 mTorr, 20 mTorr, 30 mTorr, 80 mTorr) on the characteristics of AZO(2 wt.% Al, 98 wt.% ZnO) films deposited by RF-magnetron sputtering. We have obtained AZO thin films deposited at low temperature and all the deposited AZO thin films are grown as columnar. The average transmittance in the visible wavelength region is over 80% for all the films and transmittance improved with increasing substrate temperature. Electrical properties of the AZO films improved with increasing substrate temperature.

Key Words : Al-doped ZnO, RF-magnetron sputtering, TCO(Transparent Conducting Oxide), Sheet Resistance

1. 서 론

박막형 디스플레이 구성에 있어서 투명전극은 필수적인 요소로서 투명전극 재료에 대한 연구가 최근 활발히 진행 중이다[1]. 디스플레이 소자에 사용되는 투명전극은 정보를 표시하기 위한 빛을 소자 외부로 방출시키거나, 태양광 등을 소자 내부로 입사시켜야 한다. 따라서 전극을 형성하는 박막은 높은 광투과율과 $\sim 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 수준의 낮은 전기비저항을 가져야 한다. 현재 투명전극으로 ITO(Indium Tin Oxide)가 널리 사용되고 있지만, 원료 물질인 인듐(In)의 수급량 부족으로 인한 문제점이 제기되고 있다. 또한 인듐(In)의 독성, 저온증착의 어려움, 스퍼터링시 음이온 충격에 의한 막손상으로 저항의 증가 및 액정디스플레이의 투명전극

으로 사용될 경우 400 정도의 높은 온도와 수소 플라즈마 분위기에서 장시간 노출 시 열화로 인한 광학적 특성변화가 문제점으로 지적되고 있다[2]. 이러한 문제점을 해결하기 위한 대안으로써 ZnO 산화물 반도체를 이용한 투명전극 개발 연구가 진행되고 있으며, ITO를 대체할 수 있을 가능성이 보고되고 있다[2]. 하지만 ZnO 박막은 ITO박막과 비교하여 비저항이 높기 때문에 도핑을 이용하여 비저항을 $\sim 10^{-4} \text{cm}$ 까지 낮추어야 한다[3-5]. 이를 위하여 도핑 원소로는 Al, In, Ga 등의 3족 원소들이 있으며, 이들 원소들 중 Al을 도핑 하였을 때 가장 낮은 비저항을 얻을 수 있다는 보고가 발표되고 있다[6-8].

본 연구에서는 ZnO 산화물에 2 wt.% Al이 첨가된 AZO(Al-doped ZnO) 타겟을 다양한 기판온도 및 공정압력을 변화시켜 유리기판 (coming 7059 glass) 위에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착시킴으로써 최근 디스플레이 투명전극으로 사용되는 ITO를 대체

[†]E-mail : kmlee@kut.ac.kr

가능한 높은 전기적 및 광학적특성을 나타내는 AZO투명전극을 제조할 수 있었다.

2. 실험방법

AZO 박막은 지름이 3 inch (Al 2 wt.%, ZnO 98 wt.%) 타겟을 사용하여 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착하였다. 성장에 앞서 유리기판 (corning 7059 glass)을 표준 세척법 (acetone-methanol-deionized water)으로 초음파 세척기를 사용하여 각각 10분씩 세척한 후 질소 가스로 건조시켜 스퍼터 chamber에 장입하였다. 스퍼터링에 앞서 반응용기의 진공도를 1×10^{-5} torr로 유지하였고, Ar 가스를 MFC를 통하여 흘려준 후 플라즈마를 생성시켰다. 박막 증착 개시 이전에 타겟을 10분간 예비 스퍼터링하여 타겟에 붙어있는 오염 물질을 제거한 후, 셔터를 열어 증착을 시작하였다. 증착 매개 변수로 증착 시간, 기판온도, 공정압력 등을 변화시키며 AZO 박막을 증착시켰다. 박막 증착의 자세한 조건은 Table 1에 정리하였다. 박막의 결정학적 특성을 알아보기 위하여 Bragg's 회절 이론을 이용한 X-ray diffraction 방법을 이용하였으며(CuK α ; $\lambda=1.5405\text{\AA}$), 박막의 전기적 특성을 평가하기 위하여 4-point probe를 이용하였다. 광학적 특성을 분석하기 위하여 UV-spectrophotometer (Varivan Cary500)을 사용하였다. 표면형상 및 두께분석을 위하여 전자주사현미경과 AFM (Atomic Force Microscopy) 및 박막의 단차를 이용하여 두께를 측정하는 α -step (Tencor p-2)를 사용하였다.

Table 1. Sputtering conditions of AZO thin films

| Deposition parameters | Conditions | | | |
|--------------------------------|----------------------|-------|-------|-------|
| Substrate | Glass (corning 7059) | | | |
| Substrate size | 40×30 (mm) | | | |
| RF power | 60 (W) | | | |
| Substrate temperature | R.T | 150°C | 225°C | 300°C |
| Distance of target - substrate | 50 (mm) | | | |
| Ar gas | 50 ~ 200 (sccm) | | | |
| Background pressure | 10^{-5} Torr | | | |
| Working pressure(mTorr) | 10 | 20 | 30 | 80 |
| Deposition time | 5 ~ 30 (min) | | | |
| Thickness | 200 nm | | | |

3. 결과 및 고찰

기판 온도변화에 따른 박막의 결정성을 평가하기 위

하여 X-ray Diffraction 측정을 실시하였다. Fig. 1은 XRD 측정결과를 나타낸 그래프이다. 300°C 조건에서 증착된 박막을 제외한 AZO 박막이 c-축 배향성을 가진 (002) 면으로 성장한 것을 알 수 있으며, 공정압력 및 기판온도 변화에 따라 2 θ 값이 조금씩 이동함을 보였는데 이는 hexagonal 격자 내에서 증착한 박막의 도핑 농도가 2 wt.% 이상일 경우 Zn 치환형 (Zn substitutional) 자리에 일부 Al 원자가 Zn 침입형 (Zn interstitial)로 위치하였기 때문이라고 볼 수 있다[9]. 모든 박막에서 Al₂O₃와 같은 2차상 (secondary phase)과 비정질 (amorphous) ZnO는 관찰되지 않았다. 현재 ITO는 상온에서 비정질 결정을 갖기 때문에 300°C 이상에서 증착하는 반면, AZO 박막은 상온에서 증착하여도 비정질이 아닌 결정을 가지기에 낮은 온도에서도 증착이 가능함을 알 수 있다. 기판온도가 300°C에서는 (002) 면의 peak은 감소하는 반면 (103) 면의 peak이 증가함을 보였다. 이는 기판온도가 고온이 될 때 ZnO박막의 우

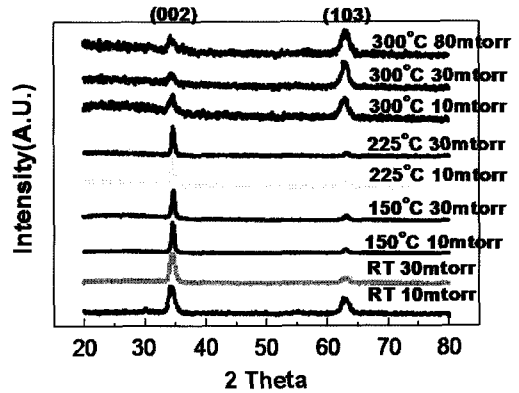


Fig. 1. The X-ray patterns of 200 nm thickness AZO films with various deposition conditions.

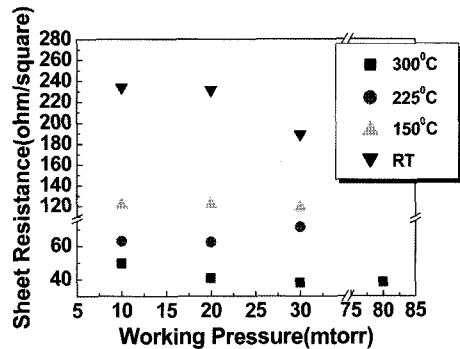


Fig. 2. The sheet resistance of 200 nm thickness AZO films with various deposition conditions.

선 배향성이 (002) 면에서 (103) 면으로 변화됨을 나타낸다.

Fig. 2는 두께가 약 200nm로 일정한 AZO 박막의 면저항을 나타낸 것이다. 상온에서 면저항은 약 190~240 Ω/\square , 150°C에서 면저항은 약 120 Ω/\square , 225°C에서 면저항은 66~69 Ω/\square , 300°C에서 면저항은 약 35~55 Ω/\square 의 값을 나타낸다. 이와 같이 기판온도가 상승할수록 면저항은 감소하였다. 또한 기판온도가 300°C일 때 가장 낮은 면저항 값을 얻을 수 있었다.

Fig. 3은 증착률과 전기적 특성을 나타낸 그래프이다. 모든 기판온도에서 공정압력이 높아질수록 증착률 및 면저항이 낮아지는 경향이 보인다. 이는 증착압력이 낮을수록 평균자유경로(mean free path)가 높아지게 되므로 증착률은 증가하게 된다. 증착률이 높아지면, 박막

내에서 원자가 확산할 수 있는 충분한 시간이 주어지지 않게 되므로 원자밀도가 낮아지게 된다. 하지만 본 실험에서는 공정압력에 따른 차가 작기 때문에 공정압력에 따른 원자 확산의 영향보다는 기판온도에 따른 원자 확산이 박막의 전기적 특성에 더 큰 영향을 미쳤

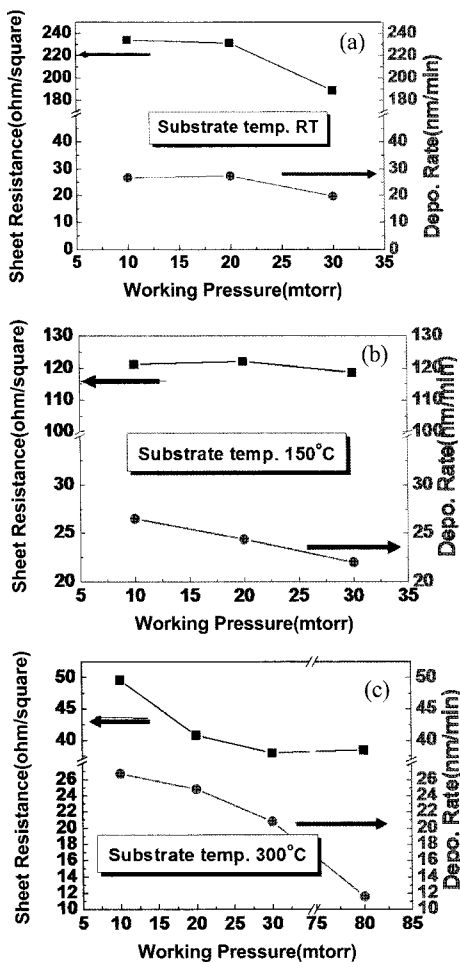


Fig. 3. Sheet resistance and deposition rate of AZO films with various deposition conditions (a) RT, (b) 150°C, and (c) 300°C

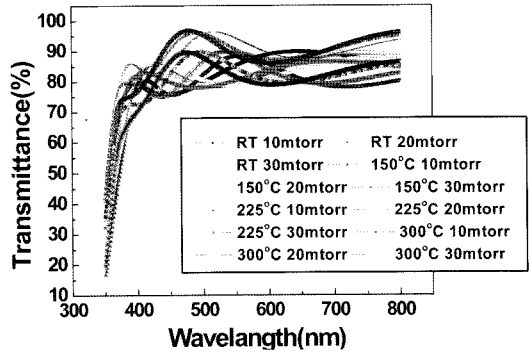


Fig. 4. Optical transmittance spectra of 200 nm thickness AZO films with various deposition conditions.

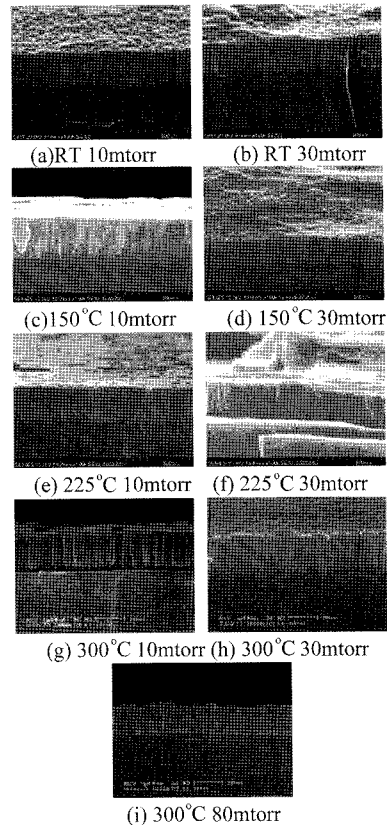


Fig. 5. Cross section and top view of the AZO films at various deposition conditions.

을 것으로 사료되며, 이로 인해 고온에서 증착된 시편의 면저항이 감소함을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 기판온도 및 공정압력에 따른 박막의 광학적 특성을 나타낸 그래프이다. 본 연구에서 얻은 모든 AZO 박막은 가시광선 영역에서 유리 기판대비 평균 80% 이상의 광투과율을 보였으며, 기판온도가 증가 할

수록 광투과율이 증가함을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 증착된 AZO박막의 cross-section 및 시편의 표면을 나타내고 있다. 그림에서 보여지는 바와 같이 모든 증착 조건하에서 AZO 박막이 주상 (columnar) 구조로 성장하였음을 확인 할 수 있다. 이는 스퍼터링에 의해 AZO가 증착될 경우 입자의 증착과 성장이 동시에 일어나기 때문에 성장에 필요한 물질이 원자 단위로 전달되어 입자가 한 방향으로 자라기 쉽기 때문이다. 또한 다양한 기판온도 하에서 증착된 박막들은 전반적으로 치밀한 구조를 나타내고 있다.

Fig. 6은 AZO 박막의 표면 형상 변화를 알아 보기 위하여 AFM을 이용하여 박막의 표면형상을 관찰한 그림이다.

Fig. 7은 AFM을 통한 RMS 표면 거칠기 값을 나타내는 그래프이다. 거칠기의 값은 RT일 때 5.1~9.9 nm, 150°C일 때 3.6~8.3 nm, 225°C일 때 4.2~4.9 nm, 300°C일 때 4.1~16.9 nm 값을 나타낸다. 같은 조건하에서 기판의 온도가 증가할수록 거칠기는 감소하였고, 이것은 기판온도가 증가함에 따라 표면 거칠기가 작아졌음을 의미한다. 또한 공정압력이 증가할수록 입도가 커짐을 Fig. 5에서 확인할 수 있지만, 그 차이가 미세하다. 표면의 거칠기가 증가함에 따라 박막 표면과 입자 경계에 산소종 (oxygen species)들의 흡수가 증가하게 되며, 이로 인해 박막내의 전자가 이동하는 것을 방해하기 때문에 박막의 전기적 특성을 저하시키게 된다[9].

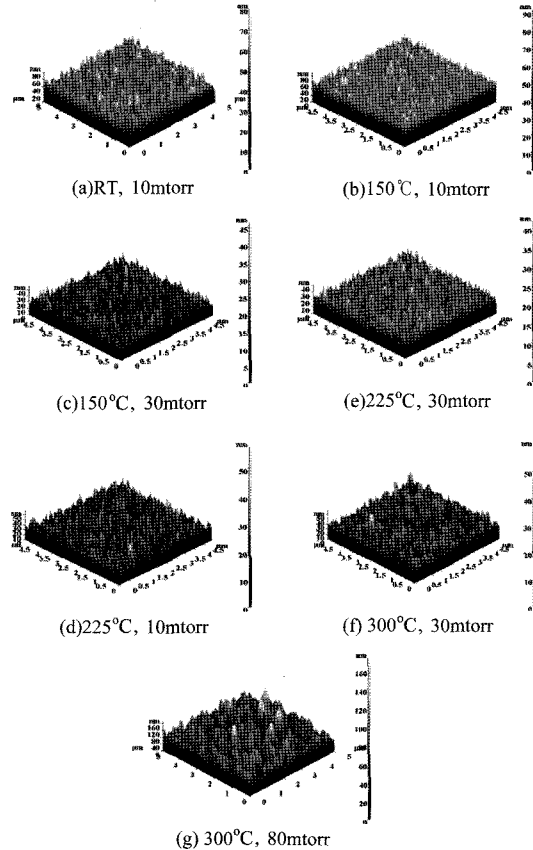


Fig. 6. AFM morphologies of the AZO films at various deposition conditions.

4. 결 론

본 연구에서는AZO 박막의 결정학적 분석을 통하여 Zn 치환형 자리에 Zn 침입형으로 위치한 Al원자에 의하여 모든 박막의 2θ값이 조금씩 이동함을 볼 수 있었으며, 박막의 면저항은 기판온도가 증가함에 따라 감소함을 확인할 수 있었다. 또한 모든 박막에서 80% 이상의 높은 투과율을 나타냈으며, 기판온도가 증가함에 따라 광투과율도 증가함을 알 수 있었다. 모든 증착 조건하에서 주상구조로 박막이 성장했으며, 기판온도가 증가할수록 거칠기는 감소하였고, 표면의 거칠기가 클수록 면저항은 증가함을 확인할 수 있었다. 위와 같은 AZO박막의 특성으로 인하여 AZO가 TCO 박막으로 각광을 받고 있는 ITO를 대체 가능한 물질임을 확인할 수 있었다.

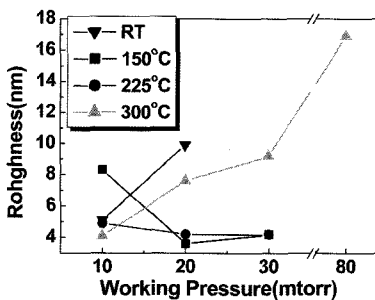


Fig. 7. The roughness of AZO films deposited with various deposition conditions.

감사의 글

이 논문은 산업자원부와 한국산업기술재단의 지역혁

신인력양성사업과 2005년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음 (KRF-2005-003-D00127)

참고문헌

1. S. Kawamura, J. Sakurai, M. Nakano, and M. Takagi "Recrystallization of Si on amorphous substrates by doughnut-shaped cw Ar laser beam", *Appl. Phys. Lett.* 40, pp394, 1982.
2. J. Hinze, and K. Ellmer, "In situ measurement of mechanical stress in polycrystalline zinc-oxide thin films prepared by magnetron sputtering", *J. Appl. Phys.*, 88, pp.2443, 2000.
3. G.A. Hirata, J. McKittrick, T. Cheeks, J.M. Siqueiros, J.A. Diaz, O. Contreras and O.A. Lopez, "Synthesis and optoelectronic characterization of gallium doped zinc oxide transparent electrodes", *Thin Solid Films* , 288, pp 29, 1996.
4. T. Sasabayashi, N. Ito, E. Nishimura, M. Kon, P. K. Song, K. Utsumi, A. Kaijo, and Y. Shigesato, "Comparative study on structure and internal stress in tin-doped indium oxide and indium-zinc oxide films deposited by r.f. magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, 445, pp.219, 2003.
5. T. Moriga, M. Mikawa, Y. Sakakibara, Y. Misaki, K. I. Murai, I. Nakabayashi, K. Tominaga, and J. B. Metson, "Effects of introduction of argon on structural and transparent conducting properties of ZnO-In₂O₃ thin films prepared by pulsed laser deposition", *Thin Solid Films*, 486, pp53, 2005.
6. F. K. Shan and Y. S. Yu, "Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films", *J. European Ceram. Soc.*, 24, pp1869, 2004.
7. J. Hu and R. G. Gordon, "Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition", *J. Appl. Phys.*, 71, pp880, 1992.
8. X. Jiang, F. L. Wong, M. K. Fung, and S. T. Lee, "Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices", *Appl. Phys. Lett.*, 83, pp1875, 2002.
9. 오병윤, "RF 마그네트론 스퍼터링법에 의한 투명전극용 ZnO:Al박막의 성장 및 특성연구" 연세대학교 석사논문, 2005.