

DC 마그네트론 스퍼터링에 의해 증착한 AZO 박막의 특성

박이섭^a, 이승호^b, 송풍근^{a*}

^a부산대학교 재료공학과, ^b요업기술원

Characterization of Al-doped ZnO Films Deposited by DC Magnetron Sputtering

Yi Seop Park^a, Seung Ho Lee^b, Pung Keun Song^{a*}

^aSchool of Materials Science and Engineering, Pusan National University,
 San 30, Jangjeon-dong, Geunjeong-gu, Busan, Korea

^bKorea Institute of Ceramic Engineering and Technology, 233-5, Gasan-Dong,
 Gueumcheon-Gu, Seoul 153-801, Korea

(Received May 1, 2007 ; accepted June 17, 2007)

Abstract

Aluminum doped zinc oxide (AZO) films were deposited on non-alkali glass substrate by DC magnetron sputtering with 3 types of AZO targets (doped with 1.0 wt%, 2.0 wt%, 3.0 wt% Al₂O₃). Electrical, optical properties and microstructure of AZO films have been investigated by Hall effect measurements, UV/VIS/NIR spectrophotometer, and XRD, respectively. Crystallinity of AZO films increased with increasing substrate temperature (T_s) and doping ratio of Al. Resistivity and optical transmittance in visible light were 8.8×10⁻⁴ Ωcm and above 85%, respectively, for the AZO film deposited using AZO target (doped with 3.0 wt% Al₂O₃) at T_s of 300°C. On the other hand, transmittance of AZO films in near-infrared region decreased with increasing T_s and doping ratio of Al, which could be attributed to the increase of carrier density.

Keywords : Transparent conductive oxide, Al doped ZnO, Electrical property, Microstructure, DC magnetron sputtering

1. 서 론

투명전도성 산화물 박막은 가시광역의 높은 투과율과 높은 전도성 때문에 다양한 표시소자의 투명전극재료로서 사용되고 있다. 한편 실용화된 투명전도성 산화물은 캐리어 밀도가 10²⁰cm⁻³ 이상인 Wide-gap 축퇴 반도체이기 때문에 가시광의 높은 투과율뿐만 아니라 적외선영역에서 높은 반사율을 나타내므로 열선 차단 막으로서의 응용도 기대되고 있다¹⁾. 대표적인 실용성 투명전도성 막으로서는 주석(Sn)을 산화인듐(In₂O₃)에 치환 고용시킨 ITO가 가장 많이 사용되고 있으나, 최근 원재료인 In의 가격상승에 따른 공급불안을 해소하기 위하여 이에

대체 가능한 새로운 후보재료중의 하나로서 원자재 가격이 낮고 자원이 풍부하다는 장점과 친환경적이라는 장점 때문에 산화아연(ZnO)을 베이스로 하는 투명전도성재료에 대한 연구가 주목받고 있다²⁾. 한편, 화학양론 조성을 만족하는 ZnO는 캐리어의 밀도가 너무 낮아 거의 절연체의 성질을 가지지만 화학적 조성의 적절한 제어에 의한 산소공공의 생성을 통하여 전기 전도성을 부여할 수 있다. 하지만 이 경우 높은 비저항과 불안정한 산소공공의 소멸에 의한 박막의 전기적 특성의 경시변화 때문에 Al³⁾, Ga⁴⁾, In⁵⁾ 등 III족 원소를 불순물로 첨가시켜 전도성을 향상시키는 연구가 보고되어 있다. AZO 박막을 제조하기 위해서는 졸겔법(sol-gel)⁶⁾, CVD(chemical vapor deposition)⁷⁾, PLD(pulsed laser depositon)⁸⁾, 스퍼터링법 등이 있는데 주로 대면적

*Corresponding author. E-mail : pksong@pusan.ac.kr

의 판유리 위에 적용 가능하며, 박막의 내구성 및 높은 성막 속도 등을 고려하여 마그네트론 스퍼터링법이 주로 사용된다.

본 실험은 DC 마그네트론 스퍼터링에 의해 Al_2O_3 의 함량(wt%)을 변화시킨 3종류의 고순도 AZO 타겟을 사용하여 다양한 성막조건에서 증착한 AZO 박막의 전기적, 광학적 특성 및 미세구조에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

기판으로는 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 크기의 non-alkali glass (Corning E2000)을 사용하여 AZO 박막을 형성하였고 기판 세척은 에탄올-2차 이온 교환수-에탄올의 순으로 각각 10분간 초음파 세척 후 건조하였다. 그리고 불순물인 Al의 최적도핑효율을 조사하기 위하여 Al_2O_3 함유량이 각각 1.0 wt%, 2.0 wt%, 3.0 wt% 인 3종류의 고밀도(97.00% 이상) 세라믹 소결체 디스크인 직경 3인치, 두께 5 mm의 AZO 타겟을 사용하였다. 성막 전 챔버내는 $1.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 이하까지 배기하였으며, DC 방전전력은 50 W, 압력 0.7 Pa의 조건하에서 성막을 행했다. 그리고 방전의 안정성 및 박막물성의 재현성을 고려하여 고순도 Ar (99.9999%)를 사용하여 성막하기 전에 10분간 pre-sputter를 행했다. 성막 중의 기판온도는 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 까지 변화시켰으며, 성막 중 H_2 가스를 0.05~0.1%까지 첨가하여 수소첨가가 AZO 박막의 물성에 미치는 영향을 조사했다.

그리고 성막된 AZO 박막의 두께 및 전기적 특성(비저항, 홀 이동도, 캐리어 밀도)은 surface profiler (Dektak³, Veeco) 및 Hall effect measurements (HMS-3000, ECOPIA)를 각각 이용하여 평가하였다. AZO

박막의 미세구조 및 표면형상은 XRD(X'Pert-PW3040, PHILIPS) 및 AFM(XE-120, PSIA)을 사용하여 관찰하였으며, 투과율은 UV/VIS/NIR spectrophotometer (Varian, Cary5000)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기판 온도 및 Al 함량에 따른 AZO 박막의 전기적 특성 및 미세구조

그림 1은 기판 온도 100°C , 200°C 및 300°C 에서 Al_2O_3 의 함량이 1.0 wt%, 2.0 wt%, 3.0 wt%인 3종류의 AZO 타겟을 사용하여 증착한 두께 약 200 nm의 AZO 박막에 대하여 전기적 특성인 비저항, 캐리어 밀도 및 홀이동도를 측정한 결과를 나타낸다. 기판온도가 증가함에 따라 모든 AZO 박막의 비저항은 홀이동도의 증가 및 캐리어 밀도의 증가에 의하여 감소하는 것으로 나타났다.

기판온도 100°C 에서는 Al_2O_3 2.0 wt%를 함유한 타겟을 사용하여 증착한 AZO 박막의 비저항이 상대적으로 낮은 비저항을 나타내었지만 기판 온도 200°C 이상에서는 Al_2O_3 2.0 wt%보다 Al_2O_3 3.0 wt%를 함유한 타겟을 사용하여 증착한 AZO 박막에서 가장 낮은 비저항이 얻어졌다. Al_2O_3 의 함량이 각각 1.0 wt% 및 3.0 wt%인 AZO 타겟을 사용한 경우, AZO 박막의 비저항은 기판온도 100°C 와 200°C 사이에서 급격한 감소를 보였으며 200°C 와 300°C 사이에서는 상대적으로 완만한 감소를 보였다. 이것은 온도 증가에 따라서 캐리어 밀도와 이동도의 변화가 소폭 상승했기 때문이다. 한편 Al_2O_3 의 함량이 2.0 wt%인 AZO 타겟을 사용하여 성막한 AZO 박막의 비저항은 기판온도의 증가와 함께 거의 직선적으로 감소하는 것으로 나타났다. 상대적으로 가

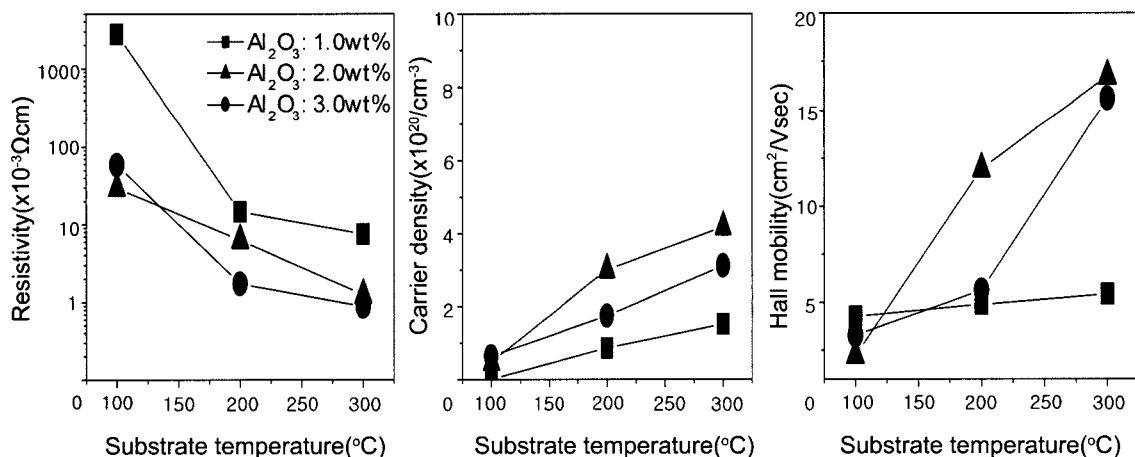


Fig. 1. Room temperature resistivity, carrier density, and Hall mobility of AZO films deposited at various substrate temperatures in relation to doping ratio of Al_2O_3 .

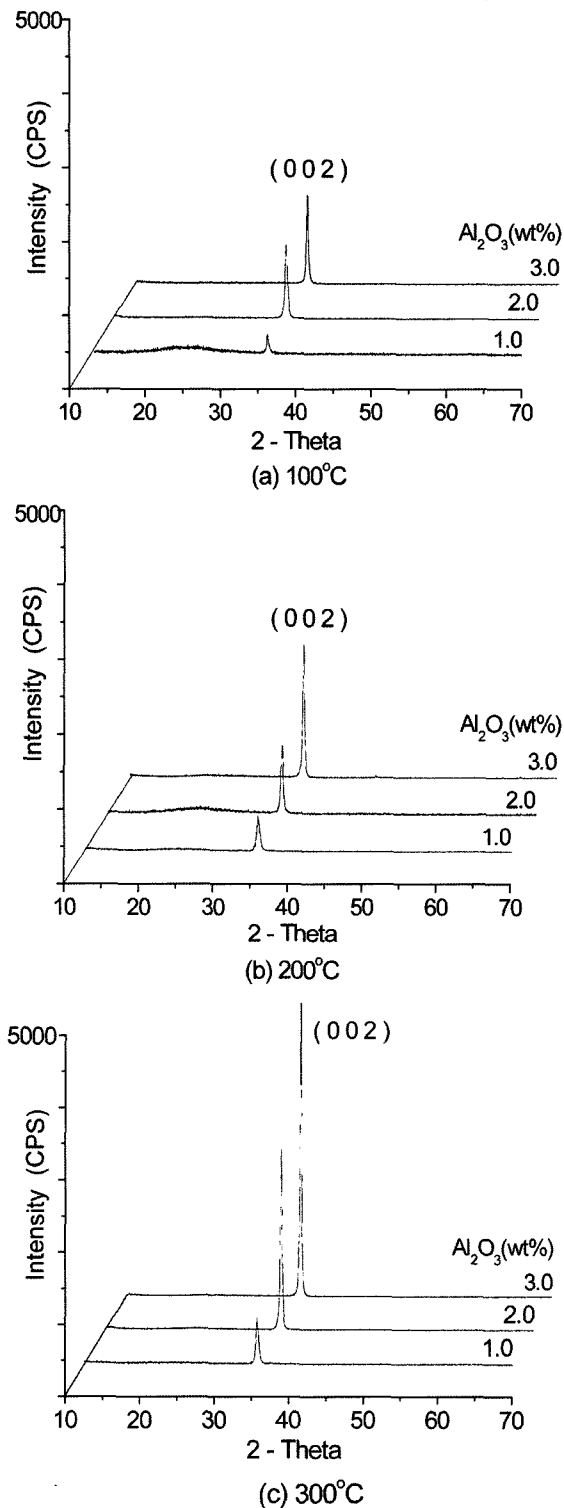


Fig. 2. XRD patterns of AZO films deposited using different AZO targets (doped with 1.0 wt%, 2.0 wt%, 3.0 wt% Al₂O₃) at various temperatures (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 300°C.

장 낮은 비저항인 $8.8 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 는 기판온도 300°C에서 Al₂O₃ 3.0 wt%가 함유된 AZO 타겟을 사용하여 증착한 AZO 박막에서 얻어졌다. 이것은 그림 2의 XRD 결과로부터 알 수 있듯이, 기판온도의 증

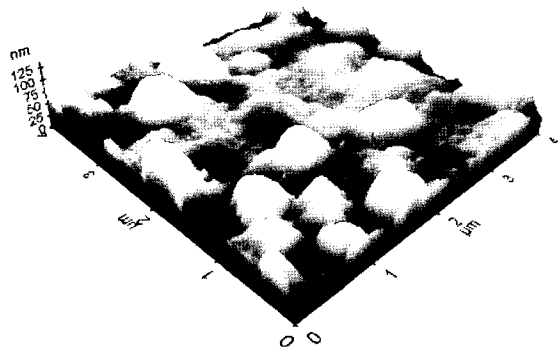
가에 따른 박막의 결정성의 증가에 의해 도펀트인 Al³⁺이 전기적으로 활성화되어 Zn²⁺ 자리로의 치환 고용의 증가에 의한 캐리어 밀도의 증가에 기인한다고 생각된다⁹⁾.

그림 2는 Al₂O₃의 함량이 1.0 wt%, 2.0 wt%, 3.0 wt%인 3종류의 AZO 타겟을 사용하여 기판 온도, (a) 100°C, (b) 200°C 및 (c) 300°C에서 증착한 AZO 박막의 X-선 회절 측정결과를 나타낸다. X-선 회절 패턴의 결과에서 알 수 있듯이 모든 AZO 박막은 (002)면의 우선배향을 하고 있음이 관찰되었다. 이것은 (002) 방향의 면이 다른 방향의 면보다 표면 자유 에너지가 낮기 때문에 육방정계구조를 갖는 AZO 박막에서 우선적으로 성장했다고 생각된다¹⁰⁾. 한편 Al 농도가 증가할 수록 AZO 박막의 (002)면의 피크강도가 현저하게 증가하는 것이 모든 AZO 박막에 대하여 관찰 되었으며, 이것은 Al이 계면활성제와 같은 역할을 하여 (002)면의 자유에너지를 저하시켰기 때문에 (002)면의 성장이 촉진되었다고 추측된다¹⁰⁾. 또한, 기판온도 및 Al 함량에 따른 주 peak인 (002)면의 회절각도 (2θ)의 변화를 관찰해 보면, 기판온도와 Al 함량이 증가함에 따라 (002)면의 peak는 보다 높은 회절 각도로 이동함을 확인할 수 있었다. 이것은 X-선 회절에 대한 Bragg의 법칙에 의해 설명할 수 있다. 즉, 상대적으로 이온 반경이 작은 Al³⁺(0.053 nm)이 이온반경이 큰 Zn²⁺(0.072 nm)로의 치환고용이 증가함에 따른 격자의 수축에 기인한다고 생각된다. 또한 이것은 앞의 그림에서 설명한 Al 함량 및 기판온도 증가에 따른 캐리어 밀도의 변화와도 잘 일치함을 확인할 수 있다.

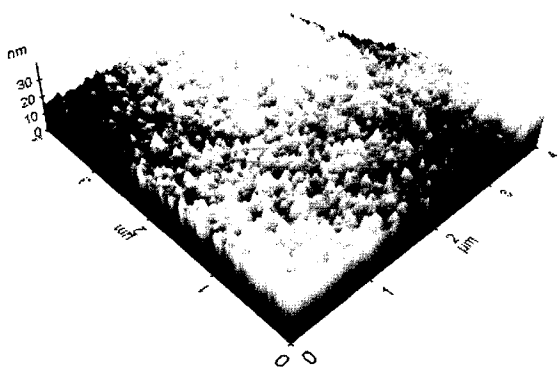
그림 3은 기판온도 300°C에서 Al 함량에 따른 AZO 박막의 표면형상을 AFM에 의해 관찰한 사진이다. Al₂O₃의 함량 1.0 wt%, 2.0 wt%, 3.0 wt%에 대한 AZO 박막의 평균조도(Ra)는 각각 13.2 nm, 3.2 nm 및 0.8 nm인 것으로 나타났다. 따라서 Al의 첨가량의 증가에 따라 AZO 박막의 표면형상 및 조도는 매우 평탄해 졌으며, 이것은 소량 첨가한 Al 원자가 성장중인 박막표면에서의 Zn 원자의 확산을 촉진시켰기 때문이라고 생각된다.

3.2 기판 온도 및 Al 함량에 따른 AZO 박막의 광학적 특성

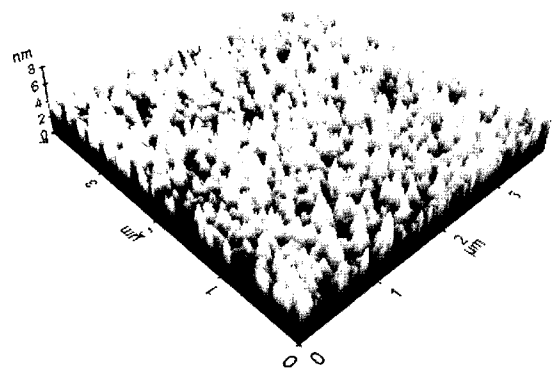
기판 온도, (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 300°C에서 Al₂O₃의 함량이 다른 타겟을 사용하여 증착한 AZO 박막의 공기에 대한 상대적 투과율을 그림 4에 나타내었다. 가시광역 600 nm에서 AZO 박막의 Al₂O₃ 첨가량 1.0 wt%, 2.0 wt%, 3.0 wt%에 대한 투과율은,



(a) Al₂O₃ 1.0wt%



(b) Al₂O₃ 2.0wt%

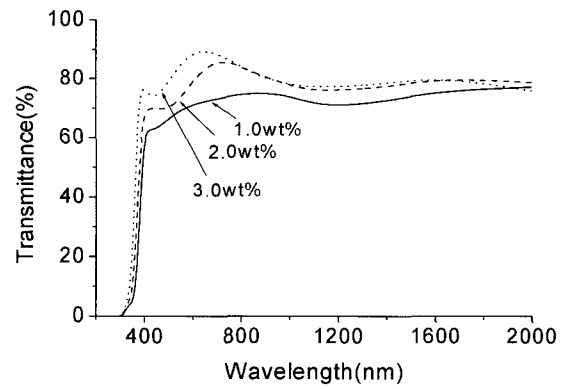


(c) Al₂O₃ 3.0wt%

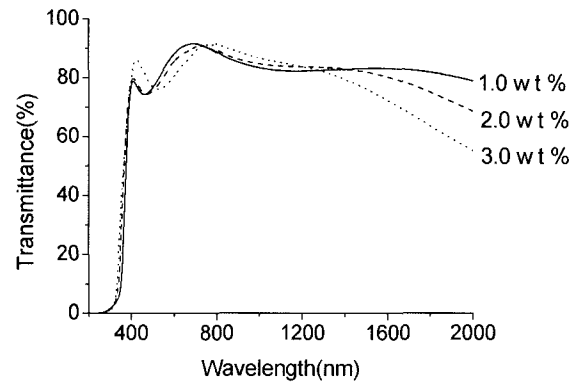
Fig. 3 AFM images of AZO films deposited using different AZO targets doped with (a) 1.0 wt%, (b) 2.0 wt%, (c) 3.0 wt% Al₂O₃ at 300°C.

기판온도 100°C의 경우 각각 71%, 79%, 88%였으며, 기판온도 300°C의 경우 투과율은 모두 약 84% 이상인 것으로 나타났다. 따라서 박막의 가시광 투과율은 Al 첨가량 및 기판온도의 증가에 따라 증가함을 확인할 수 있었다.

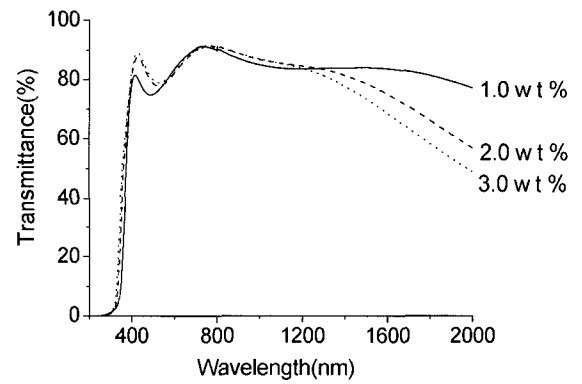
한편, 기판온도 100°C의 경우, 근적외영역에 있어서의 AZO 박막의 광투과율의 변화는 Al의 첨가량에 대하여 뚜렷한 변화를 보이지 않았으나, 200°C



(a) 100°C



(b) 200°C



(c) 300°C

Fig. 4. Optical transmittance of AZO films deposited using different AZO targets (doped with 1.0 wt%, 2.0 wt%, 3.0 wt% Al₂O₃) at various temperatures (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 300°C.

와 300°C의 경우, Al의 양에 대하여 크게 의존하는 것을 알 수 있었다. 즉, 200°C의 경우, 1800 nm에서 Al₂O₃ 1.0wt%, 2.0 wt% 및 3.0 wt%에 대한 AZO 박막의 광투과율은 각각 82%, 75%, 64%로 감소하였으며, 300°C의 경우, Al₂O₃ 1.0 wt%, 2.0 wt% 및 3.0 wt%에 대한 AZO 박막의 광투과율은 각각 81%, 66% 및 58%로 감소하였다. 근적외 영역에 있어서의 AZO 박막의 투과율의 감소는 다음의 식 (1)에 나타난 바와 같이 Drude theory에 의해 설명할 수 있다¹¹⁾.

$$w_p = \frac{2\pi c_0}{\lambda_p} = \left(\frac{ne^2}{\epsilon_0 \epsilon_{opt} m_{opt}^*} - \gamma^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

여기서, ω_p 와 λ_p 는 각각 캐리어의 플라즈마 주파수와 플라즈마 파장이며, n 과 e 는 각각 캐리어 밀도와 전하량을 나타내며, ϵ_0 는 진공 중의 유전율, ϵ_{opt} 는 광학 유전율, m_{opt}^* 는 전도대에 있어서 전자의 광학 유효 질량을 각각 나타낸다. 식 (1)에서 플라즈마 주파수 ω_p 와 파장 λ_p 는 캐리어 밀도에 의존함을 알 수 있다. 그림 1에서 기판온도와 Al 함량에 따른 캐리어 밀도의 변화를 확인해 보면, 기판온도 100°C의 경우, Al₂O₃ 함유량 1.0 wt%, 2.0 wt% 및 3.0 wt%에 대한 AZO 박막의 캐리어 밀도는 각각 $4.3 \times 10^{17}/\text{cm}^3$, $6.36 \times 10^{19}/\text{cm}^3$, $4.75 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 로 캐리어 밀도가 낮기 때문에 근적외 영역에 있어서의 광투과율의 뚜렷한 감소가 나타나지 않았다고 생각된다. 한편, Al₂O₃ 함유량 1.0 wt%, 2.0 wt%, 및 3.0 wt%에 대하여 캐리어 밀도는 기판온도 200°C 경우, $8.65 \times 10^{19}/\text{cm}^3$, $1.75 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, $3.01 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 였으며, 300°C의 경우, $1.52 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, $3.12 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, $4.18 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 로 Al의 첨가량 및 기판온도에 따라 캐리어 밀도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 식 (1)에 의해서 근적외선 영역에 있어서 기판온도 및 Al 함유량에 따라서 광투과율이 감소하는 것은 반사율의 증가에 기인하며, 이것은 캐리어 밀도의 증가에 의하여 플라즈마 파장인 λ_p 가 단 파장 측으로 이동하였기 때문이라고 생각된다.

3.3 증착시 수소 도입이 AZO 박막의 전기적, 광학적 특성 및 미세구조에 미치는 영향

Al₂O₃ 2.0 wt% 함유한 AZO 타겟을 사용하여 수소 가스를 0.05~0.1%까지 도입하여 증착한 AZO 박막의 전기적 특성을 그림 5에 나타내었다. AZO 박

막의 비저항은 수소첨가량 0.05%까지는 $7.7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 로 감소하다가 그 이상 첨가하면 비저항은 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 수소 0.05%까지는 캐리어 밀도와 이동도가 증가하였지만, 그 이상 유입하였을 경우는 캐리어밀도 및 이동도가 감소하였기 때문이라고 생각된다. AZO 박막의 캐리어 생성기구는 도펀터인 Al³⁺이 Zn²⁺에 치환 고 용하는 것과 native defect인 산소 공공이라고 보고 되어있다^{12,13}. 또한, 소량의 수소첨가는 도펀터의 도핑효율을 증가 시켜 AZO 박막의 전도성을 개선시킨다는 보고도 있다¹⁴. 따라서 수소 0.05%를 첨가한 경우 비저항의 감소는 Al 도핑효율의 증가 또는 산소공공의 증가에 의한 캐리어 밀도의 증가에 기인한다고 추측된다.

그림 6은 Al₂O₃를 2.0 wt% 함유한 AZO타겟을 사용하여 수소 가스를 0.05~0.1%까지 도입하여 증착한 AZO 박막의 X-선 회절 패턴을 나타낸다. 수소를 0.05%까지 첨가하였을 경우 AZO 박막의 결정은 증가하지만 그 이상의 수소를 첨가하였을 경우, AZO 박막의 결정성은 다시 감소하는 경향을 보였

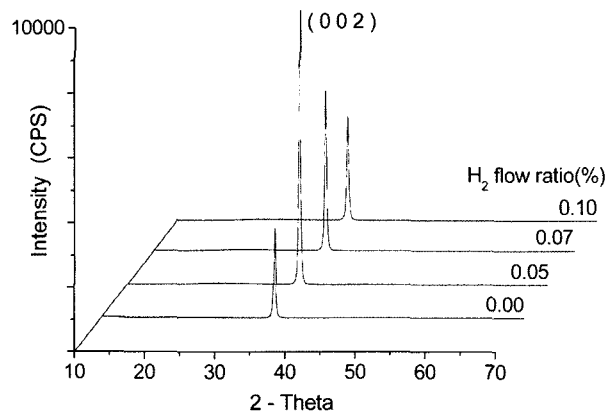


Fig. 6. XRD patterns of AZO films deposited at various H₂ flow ratios.

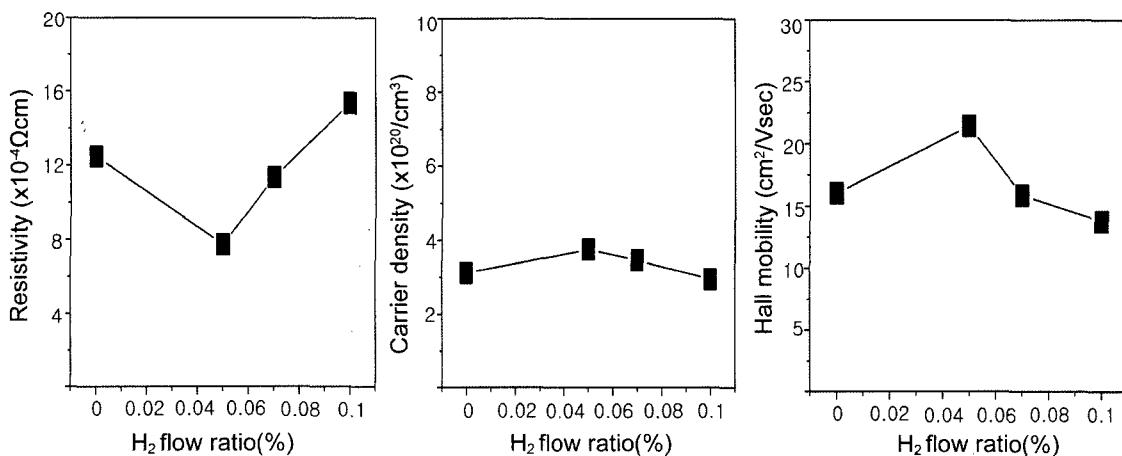


Fig. 5. Electrical properties of AZO films deposited at various H₂ flow ratios.

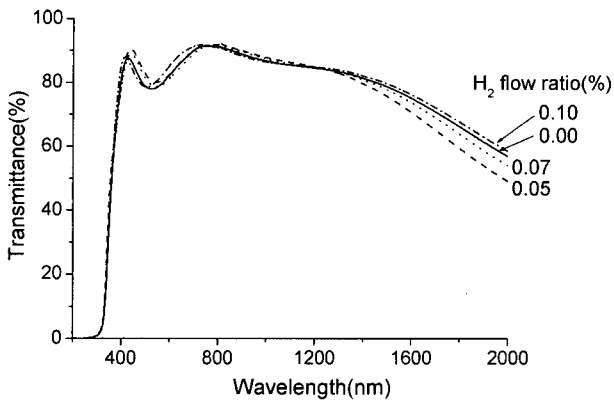


Fig. 7. Optical transmittance of AZO films deposited at various H_2 flow ratios.

다. 이것은 과량의 수소 가스를 도입한 경우, 격자간 스트레인을 유발함으로써 (002)면의 결정성장을 저해하는 것으로 보여진다. 이것을 그림 5에 나타난 수소 유입에 따른 AZO 박막의 전기적 특성 변화와 비교해 볼 때, 결정성이 가장 좋은 수소 0.05%에서 캐리어 밀도와 이동도가 증가하는 것을 알 수 있었고, 그 이상 유입시 결정성의 감소에 의해서 캐리어 밀도와 이동도가 감소하는 결과로 나타났다. 이것은 AZO 박막 증착시 수소를 미량 도입하면 Al의 도핑효율의 증가에 의하여 캐리어 밀도가 증가하고, 결정성의 증가에 의한 이동도가 증가한다는 Addonizio 등¹⁴⁾, Chung 등¹⁵⁾의 보고와 잘 일치하고 있다.

그림 7은 Al_2O_3 2.0 wt%를 함유한 AZO 타겟을 사용하여 기판온도 $300^\circ C$ 에서 수소량을 변화시켜 증착한 AZO 박막의 투과율을 측정 한 결과를 나타낸다. 수소를 소량 첨가한 경우 AZO 박막의 가시광 투과율은 약 90% 이상을 나타냈으며, 근적외 영역에 있어서의 투과율의 변화 또한 그림 5에서 설명한 바와 같이 캐리어 밀도의 증가에 의존하여 소폭 감소하는 것이 확인되었다.

4. 결 론

Al_2O_3 의 함량이 1.0 wt%, 2.0 wt% 및 3.0 wt%인 3종류의 고밀도 세라믹 AZO 타겟을 사용하여 DC 마그네트론 스퍼터링에 의해 유리 기판 위에 증착한 AZO 박막에 대하여 전기적, 광학적 특성 및 미세구조에 대하여 조사하였다. 기판 온도 증가에 따른 전기적 특성을 조사한 결과, 기판온도와 Al의 함량이 증가할수록 AZO 박막의 전기적 특성은 개선 되었으며, 기판온도 $300^\circ C$ 와 Al_2O_3 3.0 wt%에서 증착한 AZO 박막의 비저항은 $8.8 \times 10^{-4} \Omega cm$ 이었

고, 캐리어 밀도와 이동도는 각각 $4 \times 10^{20}/cm^3$ 및 $16 cm^2/Vs$ 이었다. 이러한 결과는 기판온도 및 Al 함량의 증가에 따라 AZO 박막의 결정성이 향상되어 캐리어 밀도와 이동도가 증가했기 때문이라고 생각된다. Al의 첨가량의 증가에 따라 AZO 박막의 표면형상 및 조도는 매우 평탄해 졌으며, 이것은 소량 첨가한 Al이 성장중인 박막표면에서의 Zn 원자의 확산을 촉진시켰기 때문이라고 생각된다. 한편, AZO 박막의 근적외영역에 있어서의 광투과율은 기판온도 및 Al 첨가량의 증가와 함께 감소하였으며, 이것은 캐리어 밀도의 증가에 기인함을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 부산대학교 자유과제 학술 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Z.-C. Jin, I. Hamberg, C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.*, 64 (1988) 5117.
2. D. Horwat, A. Billard, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 5444-5448.
3. K. C. Park, D. Y. Ma, K. H. Kim, *Thin Solid Films*, 305 (1997) 201-209.
4. M. Kon, P. K. Song, A. Mitsui, Y. Shigesato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41 (2002) 6174-6179.
5. D. Y. Ku, I. H. Kim, I. Lee, K. S. Lee, T. S. Lee, J.-H. Jeong, B. Cheong, Y.-J. Baik, W. M. Kim, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 1364-1369.
6. P. Sagar, M. Kumar, R. M. Mehra, *Thin Solid Films*, 489 (2005) 94-98.
7. Luis da Silva Zambom, Patrick Verdonck, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 596-598.
8. Sang-Moo Park, Tomoaki Ikegami, Kenji Ebihara, *Thin Solid Films*, 513 (2006) 90-94.
9. C. Agashe, O. Kluthy, J. Hupkes, U. Zastrow, B. Rech, *J. Appl. Phys.*, Vol. 95. No. 4.
10. D. N. Lee, *J. Mater. Sci.*, 24 (1989) 4375.
11. P. K. Song, Y. Shigesato, M. Kamei, I. Yasui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38 (1999) 2921-2927.
12. S.-M. Park, T. Ikegami, K. Ebihara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44(11) (2005) 8027-8031.
13. Z. L. Pei, C. Sun, M. H. Tan, J. Q. Xiao, D. H. Guan, R. F. Huang, L. S. Wen, *J. Appl. Phys.*, 90(7).
14. M. L. Addonizio, A. Antonaia, G. Cantele, C. Privato, *Thin Solid Films*, 349 (1999) 93-99.
15. Y. M. Chung, C. S. Moon, W. S. Jung, J. G. Han, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 567-570.