

플라스틱 기판에 증착한 ZnO:Al 박막의 특성에 미치는 스퍼터 압력 효과

Effects of Sputter Pressure on the Properties of Sputtered ZnO:Al Films Deposited on Plastic Substrate

이재형^{1,a}

(Jae-Hyeong Lee^{1,a})

Abstract

In this paper, aluminum doped zinc oxide (ZnO:Al) thin films on plastic substrate such as poly carbonate (PC), polyethylene terephthalate (PET) were prepared by RF magnetron sputtering method for flexible solar cell applications. Effects of the sputter pressure on the structural, electrical and optical properties were investigated. The crystallinity and the degree of the (002) orientation were deteriorated with increasing the sputter pressure. When the sputter pressure was higher, the conductivity of ZnO:Al films was improved because of the high carrier concentration and the Hall mobility. High quality ZnO:Al films with resistivity as low as $1.9 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ and the optical transmittance over 80 % in the visible region have been obtained on PC substrate at 2 mTorr.

Key Words : Zinc Oxide (ZnO), Aluminium doped zinc oxide (ZnO:Al), RF magnetron sputtering, Sputter pressure, Transparent conducting oxide (TCO), Solar cell

1. 서 론

투명 전도성 산화물(Transparent conducting oxide, TCO)은 광센서, 태양전지, 평판 디스플레이의 투명전극으로 널리 연구되어 왔으며[1], ITO (Indium Tin Oxide)나 불소로 도핑된 SnO₂:F (Fluorine doped tin oxide)가 가장 많이 이용되고 있다. 그러나 ITO 박막은 원재료인 인듐의 값이 비싸며, 열적 안정성이 떨어져 400 °C 이상의 공정 온도가 요구되는 경우, 전기 저항이 증가하는 단점을 가지고 있다. 또한 수소 플라즈마 상태에서 내구성이 떨어져 비정질 실리콘으로 광소자를 제조할 경우, ITO막에서 인듐이 확산되어 소자의 특성을 저하시키기도 한다[2]. 한편, SnO₂:F 박막 제조

에 널리 이용되는 spray pyrolysis법의 경우, 증착 온도가 매우 높아 사용할 수 있는 기판 종류가 제한되며, 증착 변수의 조절이 어렵다는 단점이 있다. 따라서 최근에는 이들을 대체할 새로운 물질로 ZnO(zinc oxide)에 대한 많은 관심이 집중되고 있다. ZnO는 n-type의 전도 특성을 가지고 있으며, ITO에 비해 가격 면에서도 저렴하고, 넓은 에너지 밴드 갭(3.5 eV)을 가지고 있다. 또한, 가시광 영역에서 높은 광 투과율 및 제조 조건에 따라 비저항의 범위가 폭넓게 변하기 때문에 압전 소자, 전계 발광소자, 가스 센서, 태양전지 등에서 활발히 연구되고 있다[3]. 최근 들어서는 구부릴 수 있는 디스플레이나 유연한 태양전지에 사용하기 위해 기존의 유리 기판 대신 PC(poly carbonate), PET (polyethylene terephthalate), PP(polypropylene), 아크릴(acryl) 등과 같은 투명 플라스틱 기판 위에 ZnO:Al(aluminum doped zinc oxide) 박막을 증착하는 기술이 연구되고 있다. 그러나 플라스틱 기판

1. 군산대학교 전자정보공학부
(전북 군산시 미룡동 산 68)

a. Corresponding Author : jhyi@kunsan.ac.kr

접수일자 : 2008. 12. 8

1차 심사 : 2009. 2. 16

심사완료 : 2009. 2. 23

은 열에 의해 쉽게 변형되므로 유리 기판을 사용한 경우와는 달리 스퍼터 전력, 기판온도 및 열처리 온도 등의 제조조건에 제한을 받게 된다[4]. 또한 상온에서 ZnO 박막을 제조할 경우 ZnO 고유의 전기·광학적 특성의 저하로 인하여 그 응용분야가 축소되기 때문에 기존의 유리 기판을 사용한 경우와는 다른 적합한 증착조건을 조사되어야 한다.

본 논문에서는 PC 및 PET와 같은 플라스틱 기판 위에 알루미늄이 도핑된 ZnO 박막(ZnO:Al)을 RF 마그네트론 스퍼터 방법으로 제조하고, 스퍼터 압력 변화에 따른 물성 변화를 조사하였다.

2. 실험

ZnO:Al 박막 제조를 위해 본 연구에서는 고주파 마그네트론 스퍼터(RF magnetron sputter) 장비를 사용하였다. 증착 물질로는 ZnO에 Al₂O₃가 2.5 wt% 혼합된 3인치 크기의 세라믹 타깃(Super Conductor Materials Inc., USA, 99.999 %)을 사용하였다. ZnO:Al 박막을 증착할 기판으로 PC 및 PET와 비교를 위해 Corning 7059 glass를 사용하였다. 유리 기판은 아세톤, 메탄올 순으로 20분간 초음파 세척하고, D. I. water로 rinse한 후, 질소 가스로 물기를 제거하여 사용하였다. PC 및 PET 기판의 경우, 세척액과의 화학적 반응을 방지하기 위해 메탄올만을 이용하여 20분간 초음파 세척하였다.

시편 제조를 위해 먼저 챔버(chamber) 안을 기계식 펌프(mechanical pump)와 유확산 펌프(oil diffusion pump)를 이용하여 10⁻⁶ Torr 이하로 배기

한 후, 아르곤 가스를 주입하여 원하는 압력을 유지시켜 시편을 제조하였다. ZnO:Al 박막의 물성은 스퍼터 전력 및 압력, 기판온도 등과 같은 제조조건에 따라 크게 변화한다. 본 논문에서는 스퍼터 압력에 따른 물성 변화를 조사하기 위해 스퍼터 전력을 120 W로 고정시킨 상태에서 스퍼터 압력만을 변화시켜가며 박막을 제조하였다. 또한 플라스틱 기판 사용에 따른 변형을 방지하기 위해 기판은 가열하지 않았다. 표 1은 본 논문에서 ZnO:Al 박막 제조에 사용된 증착 조건을 나타낸 것이다.

제조한 ZnO:Al 박막의 두께는 surface profiler (α-step, Tencor 500)를 이용하여 측정하였으며, 이때 모든 시편의 두께는 약 200 nm로 일정하게 유지하였다. 한편, ZnO:Al 박막의 결정구조를 조사하기 위해 X-선 회절검사(Simons Co., German)를 하였다. ZnO:Al 박막의 미세 구조는 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) 및 AFM(Atomic Force Microscope)를 이용하여 조사하였고, 가시광 영역에서의 광투과율은 UV-Visible spectrophotometer (UNICAM, Philips)를 이용하여 기판에 수직인 방향으로 광을 입사시켜 측정하였다. 이때의 파장범위는 300~3000 nm로 하였다. ZnO:Al 박막의 비저항 및 면저항은 four-point probe법을 이용하여 측정하였고, 박막 내부의 캐리어 농도와 이동도는 Hall 효과 측정 장치를 이용하여 측정하였다. Hall 상수 측정 시 자장 세기는 5 kG로 하였다.

표 1. ZnO:Al 박막의 제조조건.

Table 1. Deposition conditions of ZnO:Al thin films.

Deposition Parameter	Condition
Target	ZnO:Al(Al ₂ O ₃ 2.5 wt%, 3 inch)
Substrate	PC, PET, Corning 7059 glass
Target-substrate distance	7 cm
Sputter power	120 Watt
Sputter pressure	2 ~ 20 mTorr
Substrate temperature	room temperature
DC bias	30 V

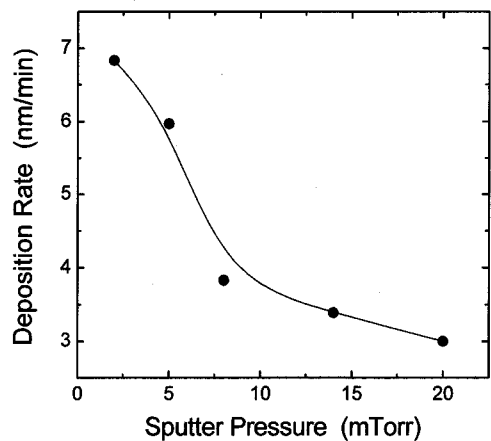


그림 1. 스퍼터 압력에 따른 ZnO:Al 박막의 증착률.
Fig. 1. Deposition rate of ZnO:Al films deposited at different sputter pressures.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 스퍼터 압력에 따른 ZnO:Al 박막의 증착률을 나타낸 것이다. 이때 플라스틱 기판 위에 증착된 박막의 두께 측정이 불가능했기 때문에 유리 기판 위에 증착된 박막의 두께로부터 증착률을 계산하였다. 스퍼터 압력이 높아짐에 따라 ZnO:Al 박막의 증착률은 4.8 nm/min에서 1.26 nm/min으로 감소함을 볼 수 있다. 높은 스퍼터 압력에서는 스퍼터된 입자들과 Ar 가스 원자들 사이의 더욱 많은 충돌이 발생하여 기판에 도달할 확률이 감소하기 때문에 증착률은 감소한다.

그림 2는 스퍼터 압력을 달리하여 유리 및 PC, PET 기판 위에 증착한 ZnO:Al 박막의 XRD 회절 패턴을 나타낸 것이다. 먼저 유리 기판의 경우, 낮은 스퍼터 압력에서는 $2\theta=34^\circ$ 에서의 매우 강한 peak 및 72° 부근에서 매우 약한 회절 peak이 관찰되는데, 이들은 hexagonal phase의 (002) 및 (004) 면에 대응하는 peak이다. 이러한 결과로부터 스퍼터된 ZnO:Al 박막은 다결정 형태의 결정 구조를 가지며, (002)면 방향으로 우선 방위를 가지고 성장됨을 알 수 있다. 또한 이들 peak 이외에 금속 Zn 또는 Al peak이나 Al_2O_3 와 관련된 어떠한 peak도 관찰되지 않았는데, 이는 Al 원자들이 hexagonal lattice 내의 Zn 위치에 완전히 치환되었음을 의미한다[5]. 스퍼터 압력이 증가함에 따라 (002)면에 대응하는 peak 위치는 큰 변화가 없이 peak 세기는 작아지는데, 이는 c축 배향성의 감소를 의미한다[6]. 높은 스퍼터 압력에서는 가스 원자들과의 많은 충돌로 인해 스퍼터된 입자들의 에너지는 작아지고, 그 결과 에너지 적으로 안정한 (002)면 방향으로의 결정 성장이 어려워진다. 한편, PC 및 PET 기판의 경우, 유리 기판에서와 유사한 경향을 나타내었으나, (002) peak 세기가 유리 기판에 비해 상대적으로 작으며, 유리 기판에서와는 달리 (004) 면 peak이 관찰되지 않았다.

그림 3과 4는 스퍼터 압력을 달리하여 PC 및 PET 기판 위에 증착된 ZnO:Al 박막의 SEM 분석 결과를 나타낸 것이다. 기판 종류에 관계없이 스퍼터 압력이 증가할수록 ZnO:Al 박막의 입자 크기는 감소하는 경향을 나타내었다. 2 mTorr의 경우 PC 및 PET 기판에서의 입자 크기는 60 nm와 100 nm이었으며, 20 mTorr인 경우, 45 nm 및 30 nm로 조사되었다. 한편, 유리 기판 위에 증착된 ZnO:Al 박막도 유사한 변화 경향을 나타내었으나 PC나 PET 기판에 비해 상대적으로 작은 입자 크기를 갖는다.

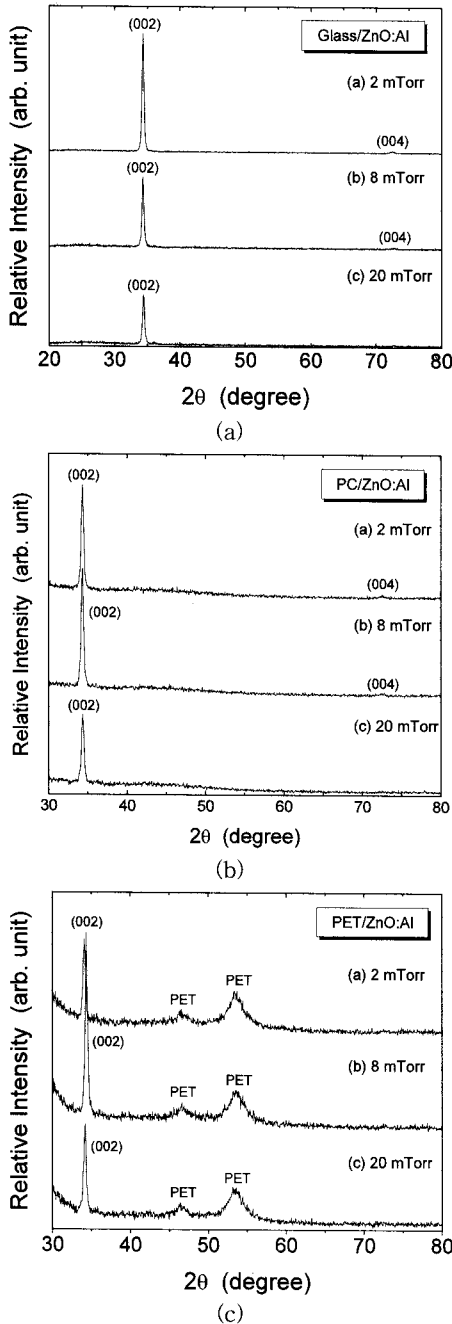


그림 2. ZnO:Al 박막의 스퍼터 압력에 따른 XRD pattern: (a) glass/ZnO:Al; (b) PC/ZnO:Al; (c) PET/ZnO:Al.

Fig. 2. XRD patterns of ZnO:Al thin films deposited at various sputter pressures: (a) glass/ZnO:Al; (b) PC/ZnO:Al; (c) PET/ZnO:Al.

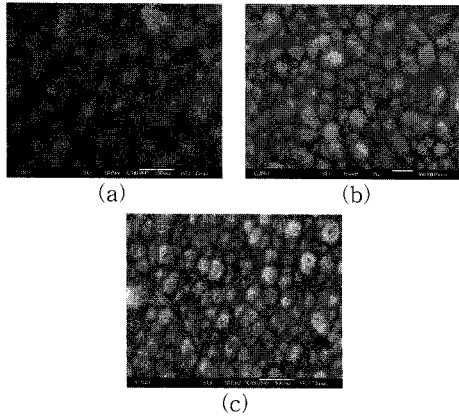


그림 3. 스퍼터 압력을 달리하여 PC 기판 위에 증착한 ZnO:Al 박막의 SEM 사진: (a) 2 mTorr; (b) 8 mTorr; (c) 20 mTorr.

Fig. 3. SEM micrographs of ZnO:Al thin film deposited on PC substrates at various sputter pressures: (a) 2 mTorr; (b) 8 mTorr; (c) 20 mTorr.

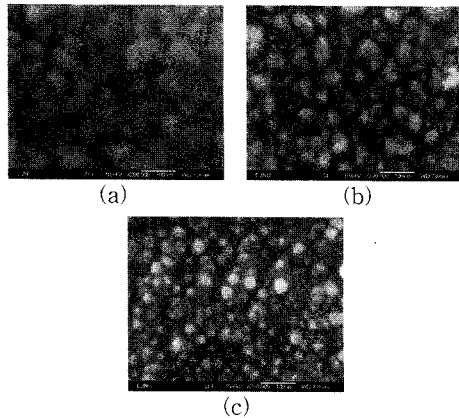


그림 4. PET 기판 위에 증착한 ZnO:Al 박막의 스퍼터 압력에 따른 SEM 사진: (a) 2 mTorr; (b) 8 mTorr; (c) 20 mTorr.

Fig. 4. SEM micrographs of ZnO:Al thin film deposited on PET substrates at various sputter pressures: (a) 2 mTorr; (b) 8 mTorr; (c) 20 mTorr.

유리 기판 위에 증착된 ZnO:Al 박막의 화학 및 결합 상태 분석을 위해 XPS 분석을 하여 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 정확한 분석을 위해 모든 결합 에너지(binding energy) 값은 C1s, 284.6 eV

로 보정하였다. 분석 결과 Zn2p의 경우 결합 에너지가 1021.7 eV로 기존에 알려진 결과와 일치하여 화학적 이동이 없었지만, O1s는 스퍼터 압력이 변하면서 결합 에너지가 변하는 것을 관찰할 수 있다[7]. 이는 기판에 증착한 ZnO:Al 박막이 균일하게 증착되어 있지 않다는 것이고, 또한 ZnO의 고유한 전기적 특성을 저해시키는 요인이 되기도 한다.

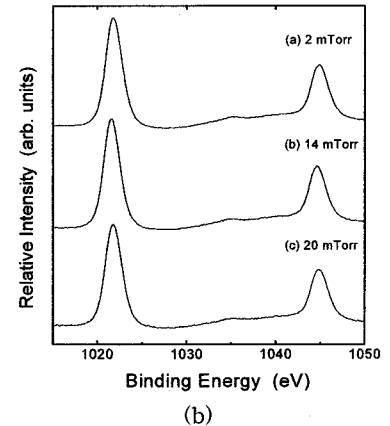
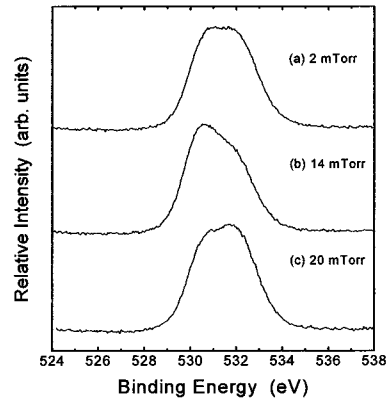


그림 5. 스퍼터 압력에 따른 ZnO:Al 박막의 XPS spectra: (a) O1s; (b) Zn2p.

Fig. 5. XPS spectra of ZnO:Al thin films deposited at various sputter pressure: (a) O1s; (b) Zn2p.

그림 6은 유리 및 PC 기판 위에 증착된 ZnO:Al 박막의 스퍼터 압력에 따른 비저항 변화를 나타낸 것이다. 스퍼터 압력이 높아짐에 따라 기판 종류에 관계없이 시편의 비저항은 증가하는 경향을 나타내었다. 전체 스퍼터 압력 범위에서 PC 기판보다

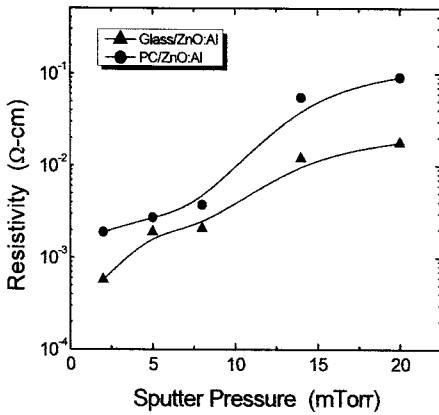


그림 6. 스퍼터 압력에 따른 ZnO:Al 박막의 비저항.
Fig. 6. Resistivity of ZnO:Al thin films deposited at different sputter pressures.

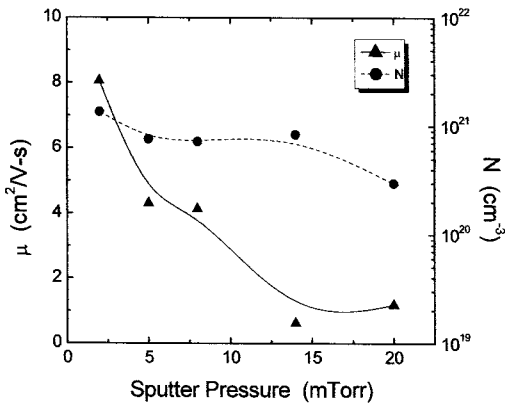


그림 7. 유리 기판 위에 증착된 ZnO:Al 박막의 스퍼터 압력에 따른 캐리어 농도(N) 및 이동도(μ)의 변화.
Fig. 7. Effects of sputter pressure on the carrier concentration (N) and the Hall mobility (μ) of ZnO:Al films deposited on glass substrate.

유리 기판 위에 증착된 ZnO:Al 박막이 보다 작은 비저항 값을 가진다. 한편, 2 mTorr에서 유리 기판 위에 증착된 시편에서 $5.7 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 의 가장 낮은 비저항 값을 보였다. 비저항은 캐리어 농도와 이동도의 곱에 반비례하므로 그림 6에서 관찰되는 스퍼터 압력에 따른 비저항의 변화는 박막의 구조 및 불순물과 관련된 캐리어 이동도 및 농도의 변화로 설명할 수 있다. 유리 기판 위에 증착된 ZnO:Al

박막의 스퍼터 압력에 따른 캐리어 농도 및 이동도를 그림 7에 나타내었다. 플라스틱 기판에 증착된 박막의 경우, 유연한 기판 특성으로 인해 정확한 Hall 효과 측정이 어려웠다. 스퍼터 압력이 증가할수록 캐리어 농도 및 홀 이동도가 감소함을 볼 수 있다. 캐리어 농도의 경우, 박막 내 산소 공공(vacancy) 또는 도핑된 Al의 양에 따라 변화한다. 본 연구에서의 같이 도핑된 Al 양이 일정하다고 가정할 때, 산소 압력에 따른 캐리어 농도의 감소는 박막 내 산소 공공의 감소 때문으로 생각된다. 한편, 모든 시편이 높은 캐리어 농도($>10^{20} \text{cm}^{-3}$)를 나타내기 때문에 결정립계와 관련된 전위

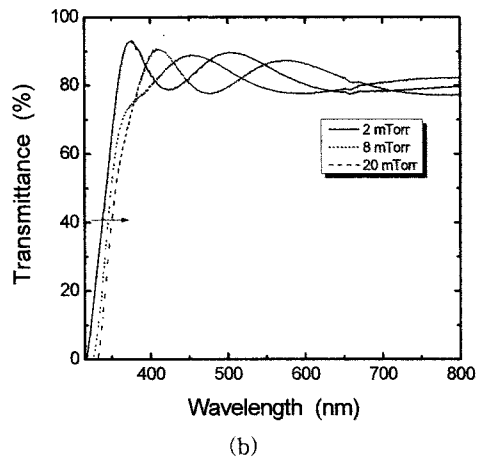
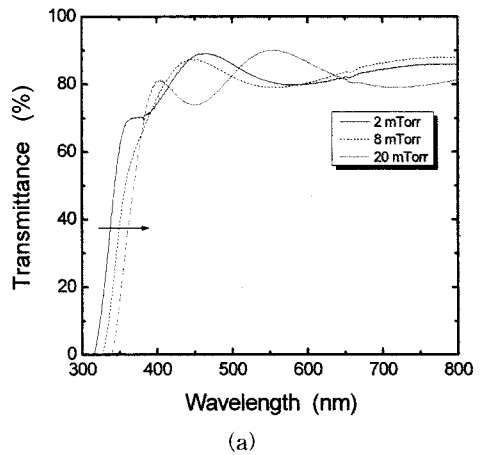


그림 8. 스퍼터 압력에 따른 ZnO:Al 박막의 광투과율: (a) glas/ZnO:Al; (b) PET/ZnO:Al.
Fig. 8. Optical transmittance of ZnO:Al films deposited at various sputter pressures: (a) glas/ZnO:Al; (b) PET/ZnO:Al.

장벽(potential barrier)은 충분히 좁아 전자들은 장벽을 터널링 할 수 있다. 이것은 결정립계로 인한 전위 장벽이 더 이상 캐리어 산란을 제한하지 않으며 대신 이온화된 불순물에서의 산란에 의해 결정립을 의미한다[8]. 따라서 그림에서 관찰되는 이동도의 변화는 이러한 전위 장벽의 감소와 이온화된 불순물에 의한 산란에 기인하는 것으로 생각된다.

그림 8은 서로 다른 스퍼터 압력에서 유리 기판 및 PC 기판에 증착한 ZnO:Al 박막의 광 투과율을 나타낸 것이다. 기판 종류 및 스퍼터 압력에 관계없이 흡수단(absorption edge) 이상의 파장영역에서 80 % 이상의 광 투과율을 나타내었다. 또한 압력이 증가할수록 흡수단이 우측으로 이동하는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 밴드 갭의 감소를 의미한다. 한편, 근적외 영역의 경우, 스퍼터 압력이 높아짐에 따라 투과율이 증가하는데, 이는 이 영역에서 반사율이 감소하기 때문이다.

그림 9는 서로 다른 스퍼터 압력에서 유리 및 PC 기판 위에 증착한 ZnO:Al 박막의 반사율을 나타낸 것이다. 가시광선 영역에서는 반사율은 스퍼터 압력에 큰 영향을 받지 않으나 근적외선 영역에서의 반사율은 압력이 증가할수록 감소하는 것을 관찰할 수 있다. Frank등은 다음 식을 이용하여 적외선 영역에서의 반사율(R)을 다음과 같이 표현하였다[9].

$$R=1-\frac{4\epsilon_0\epsilon_0}{e} \frac{1}{Nd\mu} \quad (1)$$

여기서 N은 캐리어 농도, d는 박막의 두께, 그리고 μ 는 캐리어의 이동도이다. 이 식에서 보면 적외선 영역에서의 반사율은 박막의 두께가 일정하다고 가정했을 때, 캐리어의 농도와 이동도의 곱에 따라서 변화한다. 그림 6 및 7에서 보는 것과 같이 스퍼터 압력이 증가할수록 높은 비저항 즉, 낮은 캐리어 농도와 이동도의 곱을 가진다. 따라서 스퍼터 압력이 증가함에 따라 반사율이 감소하는 것은 박막의 비저항이 증가하기 때문이라는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 RF 마그네트론 스퍼터법을 이용하여 PC 및 PET와 같은 플라스틱 기판 상에 ZnO:Al 박막을 증착하고 스퍼터 압력 변화에 따른 구조적 및 전기 광학적 특성을 조사하였다.

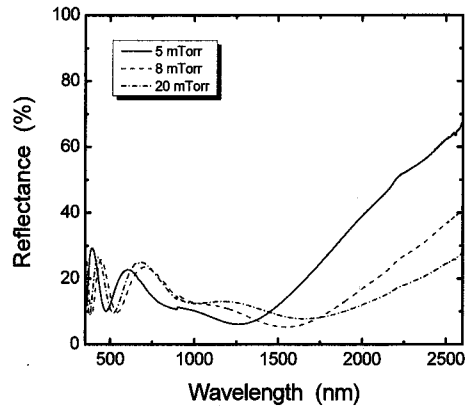


그림 9. 유리 기판 위에 증착된 ZnO:Al 박막의 스퍼터 압력에 따른 반사율.

Fig. 9. Reflectance of ZnO:Al films on glass substrate at different sputter pressures.

스퍼터된 ZnO:Al 박막은 기판 종류에 관계없이 다결정 형태의 결정 구조를 가지며, (002)면 방향으로 우선 방위를 가지고 성장되지만 스퍼터 압력이 증가함에 따라 이러한 c축 배향성이 감소함을 알 수 있었다. 또한 PC 및 PET 기판의 경우, (002) peak 세기가 유리 기판에 비해 상대적으로 작으며, 유리 기판에서와는 달리 (004) 면에 해당하는 peak이 관찰되지 않았다. 스퍼터 압력이 증가할수록 PC 및 PET 기판 위에 증착된 ZnO:Al 박막의 입자 크기는 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 동일한 스퍼터 압력인 경우, 유리 기판에 증착된 ZnO:Al 박막이 PC나 PET 기판에 비해 상대적으로 작은 입자 크기를 갖는다. 유리 기판과 PC 기판에 증착된 시편 모두 스퍼터 압력이 높아짐에 따라 비저항은 증가하였으며, 전체 압력 범위에서 PC 기판보다 유리 기판 위에서 보다 작은 비저항 값을 나타내었다. 한편, 기판 종류 및 스퍼터 압력에 관계없이 가시광 영역에서 평균 80 % 이상의 투과율을 나타내었다. 또한 압력이 증가할수록 흡수단이 장파장 쪽으로 이동하여 에너지 밴드 갭이 감소함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 신재생에너지기술개발사업의 일환 (R-2005-7-147)으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] H. Nanto and S. Takada, "Highly conductive and transparent aluminium doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 23, No. 5, p. L280, 1984.
- [2] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takada, "Highly conductive and transparent silicon doped zinc oxide thin films prepared by RF magnetron sputtering", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 25, No. 9, p. L777, 1986.
- [3] W. W. Wenas etc., "Electrical and optical properties of boron-doped ZnO thin films for solar cell grown by metalorganic chemical vapor deposition", *J. Appl. Phys.*, Vol. 70, p. 7119, 1991.
- [4] 나영일, 이재형, 임동건, 양계준, "태양전지 응용을 위한 PC 기판상의 ZnO:Al 박막 특성에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 18권, 2호, p. 116, 2005.
- [5] X. Hao, J. Ma, D. Zhang, T. Yang, H. Ma, Y. Yang, C. Cheng, and J. Huang. "Thickness dependence of structural, optical and electrical properties of ZnO:Al films prepared on flexible substrates", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 183, p. 137, 2001.
- [6] J. H. Lee, D. J. Lee, D. G. Lim, and K. J. Yang, "Structural, electrical and optical properties of ZnO:Al films deposited on flexible organic substrates for solar cell applications", *Thin Solid Films*, Vol. 515, p. 6094, 2007.
- [7] S. Hashimoto, K. Hirokawa, Y. Fukuda, K. Suzuki, T. Suzuki, N. Usuki, N. Gennai, S. Yoshida, M. Koda, H. Sezaki, H. Horie, A. Tanaka, and T. Ohtsubo, "Correction of peak shift and classification of change of x-ray photoelectron spectra of oxides as a result of ion sputtering", *Surf. & Interface Anal.*, Vol. 18, p. 799, 1992.
- [8] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, and C. Jagadish, "Semiconducting Transparent Thin Films", IOP Publishing Ltd., p. 138, 1995.
- [9] G. Frank, E. Kauer, and H. Köstlin, "Transparent heat-reflecting coatings based on highly doped semiconductors", *Thin Solid Films*, Vol. 77, p. 107, 1981.