

## 원통형 타겟 타입 Pulsed DC Magnetron Sputtering에서 두께 변화에 따른 Al-doped ZnO 박막의 특성 변화

신범기 · 이태일 · 박강일\* · 안경준\* · 명재민†

연세대학교 신소재공학부, \*(주) SNTEK

### Thickness Dependent Properties of Al-doped ZnO Film Prepared by Using the Pulsed DC Magnetron Sputtering with Cylindrical Target

Beom-Ki Shin, Tae-Il Lee, Kang-Il Park\*, Kyoung-Jun Ahn\* and Jae-Min Myoung†

Information and Electronic Materials Research Laboratory, Department of Materials Science and Engineering,  
Yonsei University, 134 Shinchon-Dong, Seoul 120-749, Republic of Korea

\*SNTEK Co., Ltd. 906, Hakwoon-Ri, Yangchon-Myun, Kimpo-Shi, Kyonggi-Do, Republic of Korea

(2009년 12월 9일 접수 : 2009년 12월 21일 최종수정 : 2009년 12월 22일 채택)

**Abstract** Various thicknesses of Al-doped ZnO (AZO) films were deposited on glass substrate using pulsed dc magnetron sputtering with a cylindrical target designed for large-area high-speed deposition. The structural, electrical, and optical properties of the films of various thicknesses were characterized. All deposited AZO films have (0002) preferred orientation with the c-axis perpendicular to the substrate. Crystal quality and surface morphology of the films changed according to the film thickness. The samples with higher surface roughness exhibited lower Hall mobility. Analysis of the measured data of the optical band gap and the carrier concentration revealed that there were no changes for all the film thicknesses. The optical transmittances were more than 85% regardless of film thickness within the visible wavelength region. The lowest resistivity,  $4.13 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  was found in 750 nm films with an electron mobility ( $\mu$ ) of  $10.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  and a carrier concentration ( $n$ ) of  $1.42 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .

**Key words** TCO, Al-doped ZnO, cylindrical target, pulsed dc magnetron sputtering, high speed deposition

### 1. 서 론

광학적으로 투명하고 전기적으로 도체인 ITO (indium tin oxide)는 디지털 디스플레이와 태양전지의 투명 전극으로 사용되어 왔다.<sup>1,2)</sup> 현재 디지털 TV와 신재생 에너지 산업의 급성장으로 인해 투명 전극 소재의 수요가 매우 빠른 속도로 증가하고 있다. 그러나 ITO의 주요 구성 물질인 인듐(In) 광물의 고갈로 인해 ITO의 가격상승이 산업 발전에 심각한 문제가 되고 있다. 이를 해결하기 위해 최근 10년 동안 ITO를 대체 할 수 있는 신 물질을 찾는 연구가 활발히 진행되어 왔다. 현재까지 ITO 대체에 가장 적합한 소재로는 고려되고 있는 물질은 AZO (Al-doped ZnO)로 알려져 있다. AZO는 원료가 저가이고, 저온 공정이 가능하며, H<sub>2</sub> 공정 분위기에서 안정한 장점을 가지고 있으며 우수한 전기 전도도 ( $\sim 10^{-4} \Omega \text{cm}^{-1}$ )와 높은 투과율 ( $\sim 85\%$ )의 박막을<sup>3,4)</sup> 이미 산업

적으로 기반이 확보된 dc magnetron sputtering, rf magnetron sputtering, pulsed dc magnetron sputtering, pulsed laser deposition, vacuum arc plasma evaporation, sol-gel 등으로도 용이하게 얻을 수 있는 우수한 공정 적용성도 가지고 있다.<sup>5-10)</sup>

이러한 공정들 가운데 고속 증착, 높은 증착 입자 속도, 높은 플라즈마 밀도, 장시간 증착 안정성 등의 장점을 가지고 있는 pulsed dc magnetron sputtering (PDMS)는 디지털 TV나 태양전지용 투명 전극을 위한 산업적 차원의 AZO 박막 증착 공정으로 주목을 받고 있다.<sup>11)</sup> 현재까지 고속 PDMS 증착공정에 대한 최적 조건은 어느 정도 확립되었으나 고속 증착 과정 중에 야기되는 여러 가지 물리화학적 원인으로 인한 AZO 박막의 미시적 변화에 대한 연구는 미흡한 수준이다. 그러므로 본 논문에서는 균일한 대면적을 위한 공정으로서 원통형 타겟이 장착된 스캐닝 타입의 장비를 적용한 PDMS에서 유리 기판 위에 두께를 달리하여 증착한 다결정 AZO 막의 구조적, 전기적, 광학적 특성을 평가하였다.

†Corresponding author

E-Mail : jmmyoung@yonsei.ac.kr (J. -M. Myong)

### 2. 실험 방법

AZO 막은 길이 250 mm, 지름 45 mm인 2-wt% Al을 포함한 회전 형 원통 ZnO 소결 세라믹 타겟을 이용하여 Ar 30 sccm, 진공도  $3 \times 10^{-3}$  mtorr 조건하에서 유리 기판 위에 증착되었다. 원통형 타겟은 평면 타겟과 비교하여 증착 시 넓은 타겟 표면을 제공하고, 타겟 사용 효율을 평면 타겟의 2배 수준인 70% 이상으로 유지할 수 있으며, 낮은 타겟 전압으로 평면 타겟보다 상대적으로 높은 밀도의 플라즈마를 형성할 수 있는 장점이 있다.<sup>13)</sup> 타겟과 기판 사이 거리는 95 mm, 기판은 15.6 mm/s의 스캐닝 속도로 움직일 수 있도록 설계되었다. Fig. 1은 회전형 원통 타겟이 부착된 PDMS 챔버의 그림을 개략적으로 나타내고 있다. AZO 막을 증착하는 동안 온도와 파워, 주파수는 230°C, 2 kW, 70 kHz로 유지되었으며, 증착 시간을 달리하여 박막의 두께를 550 nm ~ 950 nm로 조절하였다.

AZO 막의 결정학적 특성은 XRD (x-ray diffractometer)를 이용하여 분석하였으며, AFM (atomic force microscopy) 분석을 통해 막의 표면을 관찰하였다. Van der Pauw와 Hall 측정을 통해 비저항, 캐리어 농도, 홀 이동도를 분석하였으며, UV-VIS spectrophotometer를 통해 광 투과도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

AZO 막의 증착 시간은 266.5, 363.4, 460 초로 두께는 550, 750, 950 nm임을 확인하였다. 증착 시간과 함께

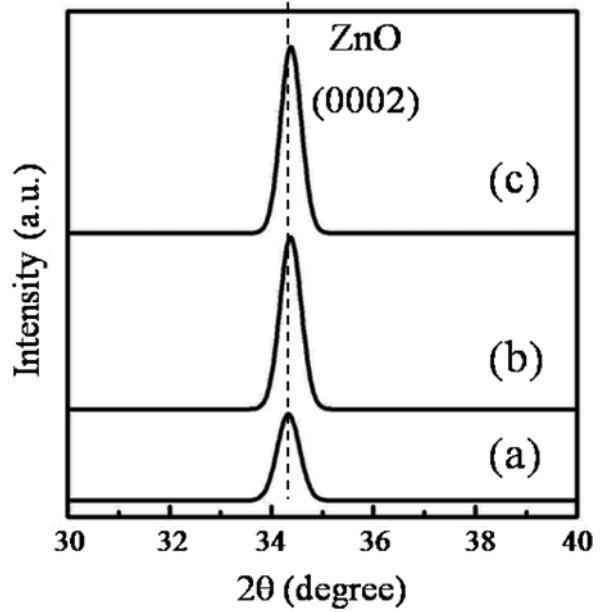


Fig. 2. XRD patterns of ZnO films deposited by using the PDMS with different thicknesses of (a) 550 nm, (b) 750 nm, and (c) 950 nm.

막의 두께는 비례적으로 증가했으며, 증착 속도는 2.064 nm/s로 계산되었다. Fig. 2는 두께를 달리해 증착된 AZO 막의 XRD 패턴이다. 모든 AZO 막에서 다결정으로 성장한 C축 지향적인 (0002) peak을 관찰할 수 있었다. 막의 두께가 550 nm에서 950 nm로 증가하면서 (0002) 면에 대한 결정배향성이 증가함을 확인하였다. 또한 peak의 위치(2θ)도 34.33에서 34.38으로 증가하였다. 두께가 증가함에 따라 표준 ZnO의 값(34.45)에 근접한 수치를 나타

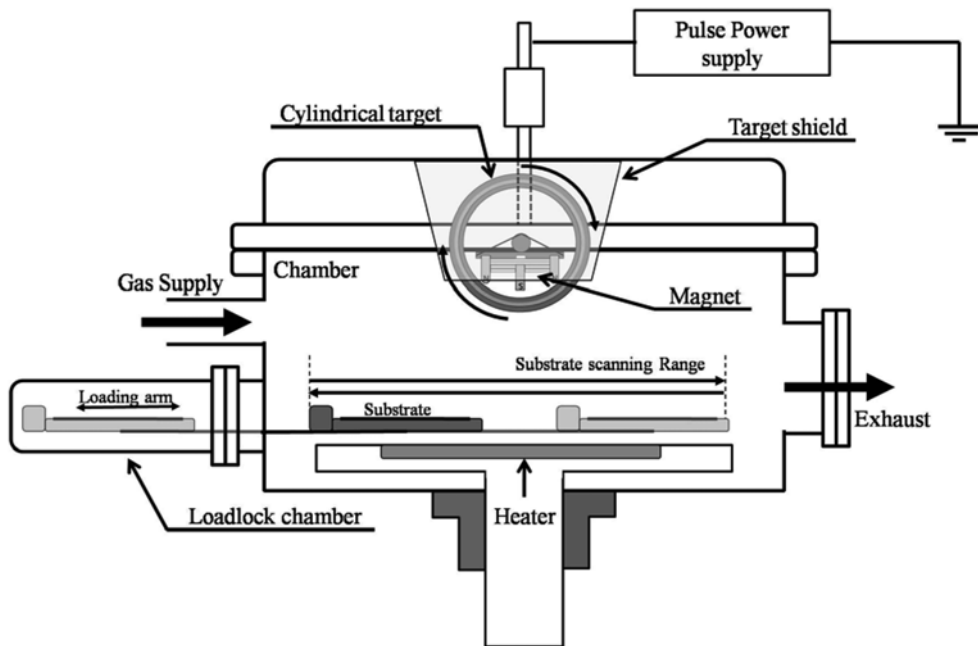


Fig. 1. Schematic diagram of pulsed dc magnetron sputtering

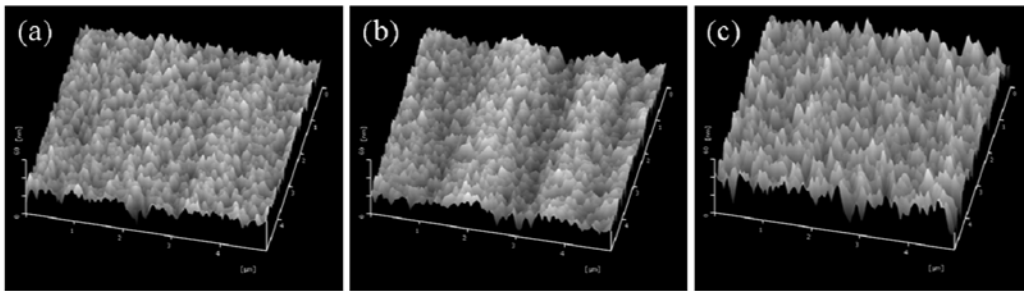


Fig. 3. AFM images of films surface over 5 μm × 5 μm area for different thicknesses of (a) 550 nm, (b) 750 nm, and (c) 950 nm.

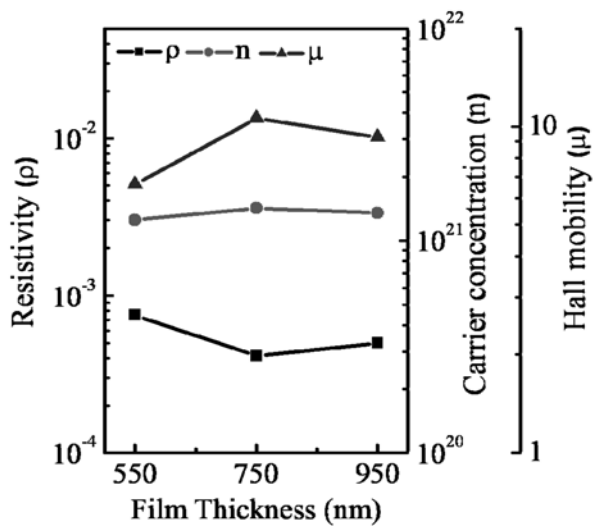


Fig. 4. Plot of the carrier concentration, Hall mobility, and resistivity of AZO films as a function of the film thickness.

내고 있다. 이것은 (0002) 면의 거리가 표준 ZnO에 근접함을 의미한다.<sup>14)</sup> AZO 막이 비정질 유리 위에 증착되었기 때문에 얇은 막일수록 응력이 크게 존재하는 것으로 알려져 있다.<sup>8)</sup> 두꺼운 AZO 막의 경우, 상부에 증착되는 층이 하부의 다결정 층위에 증착되어 우수한 막 조직으로 성장하기 때문에 결정립에서의 응력은 감소하는 것으로 판단된다.

두께 증가에 따른 표면 형상의 변화를 확인하기 위하여 AFM 분석을 실시하였다. Fig. 3는 두께 변화에 따른 AZO 막의 5 μm × 5 μm 면적에 대한 AFM 이미지를 나타내고 있다. 증착된 박막의 두께가 증가함에 따라 거칠기가 증가 했음을 알 수 있었다. 정확한 data 분석을 위해 막의 RMS (root mean square) 거칠기를 계산하였고, 각각 550, 750, 950 nm의 두께로 성장한 막의 rms 수치는 4.465, 5.098, 7.743 nm 로 확인되었다. 두께가 증가함에 따라 거칠기가 증가하는 것은 결정립 크기의 증가 때문인 것으로 판단된다.<sup>8)</sup>

Fig. 4은 PDMS로 증착한 AZO 막의 두께 변화에 따른 비저항(ρ), 캐리어 농도(n), 그리고 홀 이동도(μ)를 나타내고 있다. 이번 연구에서 두께에 따른 막의 캐리어 농

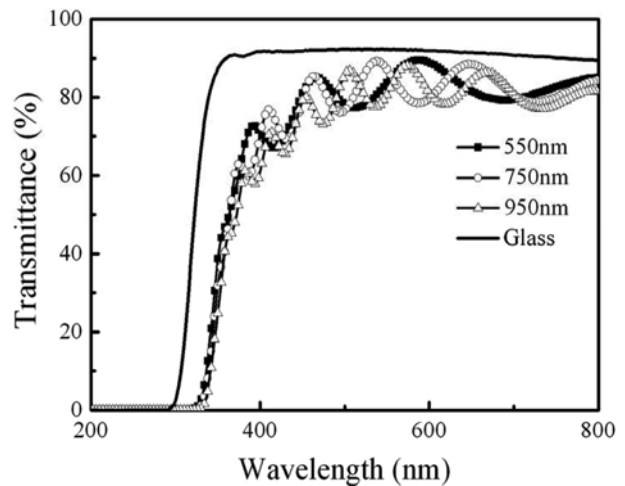
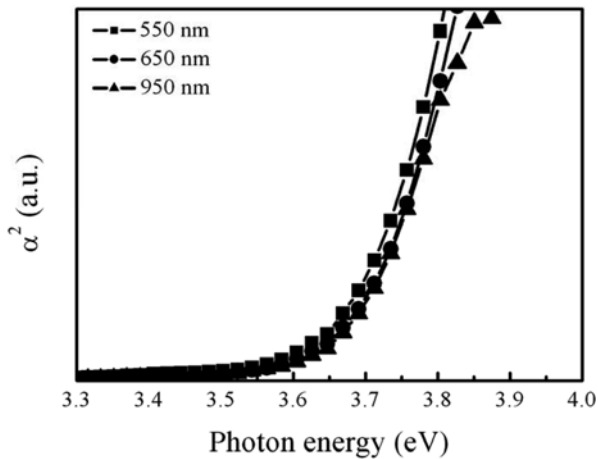


Fig. 5. Optical transmission of AZO films with different thicknesses.

도는 약  $1.42 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  으로 거의 동일하며, 두께가 550 nm 에서 750 nm 로 증가함에 따라  $7.52 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  에서  $4.13 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  으로 비저항이 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이것은 AZO 막의 결정질 향상으로 인해 이동도가  $6.64 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  에서  $10.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  으로 증가했기 때문이다. 반면에 두께가 950 nm 일 때 비저항이  $4.99 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  으로 증가한 것은, 막의 높은 거칠기로 인한 이동도가  $9.29 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  로 감소했기 때문이다.<sup>2)</sup> 즉, 결정질 및 표면의 거칠기가 두께에 따른 막의 전기적 특성에 중요한 영향을 미치는 것으로 판단된다.

Fig. 5는 두께를 달리해 증착한 AZO 막의 광 투과도를 나타내었다. 증착된 AZO막의 가시광선 영역 (380-750 nm)에서 유리 기판 대비 광 투과도는 550 nm 일때 87.8% 에서 950 nm 일때 85.6%로 두께가 증가함에 따라 약 2% 감소함을 확인하였다. 모든 막이 85% 이상의 광 투과도를 보이는 것은 막의 결정성이 우수 하기 때문인 것으로 판단 된다.

Fig. 6는 두께를 달리하여 증착한 AZO 막의 밴드 갭 에너지를 나타내고 있다. 밴드 갭은  $h\nu$ 에 따른  $\alpha^2$  흡수 계수값(absorption coefficient)의 접선으로 나타내어 진다.<sup>15)</sup> 두께 변화에 의한 AZO막의 밴드 갭은 순수 ZnO의 밴



**Fig. 6.** Square of the absorption coefficient as a function of the photon energy for AZO films with different thicknesses deposited on glass substrates.

드 갭인 3.3 eV 보다 넓은 값을 나타내었고, 두께의 변화에도 불구하고 약 3.68 eV 로 거의 동일한 수치를 확인하였다. 밴드 갭은  $N^{2/3}$ (캐리어 농도)와 비례적인 관계에 있으며, 그 변화는 Burstein-Moss shift로 설명이 가능하다.<sup>16)</sup> 본 실험에서 증착된 막의 밴드 갭 변화가 작은 것은 캐리어 농도가 일정하기 때문인 것으로 판단 된다.

#### 4. 결 론

원통형 타겟이 부착된 PDMS 로 두께를 달리하여 증착한 AZO 막은 750 nm 의 두께에서  $4.13 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$  의 우수한 비저항을 가지는 것을 확인하였다. 두께를 달리하여 성장한 막은 모두 C축 지향적인 (0002) 방향으로 성장하였으며, 두꺼울수록 결정성이 향상되고 응력이 감소함을 확인할 수 있었다. AFM을 통해 막의 두께가 750 nm 이상일 때 거칠기가 크게 증가하는 경향을 확인하였으며, 950 nm에서는 거칠기가 홀 이동도에 부정적인 영향을 미침을 보여주었다. 캐리어 농도와 밴드 갭은 두께에 따른 큰 차이를 보이지 않았으며, 우수한 결정성으로 인해 85%이상의 높은 광 투과도를 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부의 “전략기술개발사업 (과제번호: 10032091)” 의 지원에 의해 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

1. T. Minami, T. Miyata and Y. Ohtani, *Phys. Stat. Sol.*, **204**, 3145 (2007).
2. W. J. Jeong, S. K. Kim and G. C. Park, *Thin Solid Films*, **506-507**, 180 (2006).
3. W. S. Lan and S. J. Fonash, *J. Electron. Mater.*, **16**, 141 (1987).
4. H. Y. Kim, J. H. Kim, Y. J. Kim, K. H. Chae, C. N. Whang, J. H. Song and S. Im, *Opt. Mater.*, **17**, 141 (2001).
5. M. Chen, Z. L. Pei, X. Wang, C. Sun and L. S. Wen, *J. Vac. Sci. Technol., A* **19**, 963 (2001).
6. Y. J. Kim, J. S. Cho, J. C. Lee, J. S. Wang, J. S. Song and K. H. Yoon, *Kor. J. Mater. Res.*, **19**(5), 245 (2009).
7. H. Ko, W. P. Tai, K. C. Kim, S. H. Kim, S. J. Suh and Y. S. Kim, *J. Cryst. Growth*, **277**, 352 (2005).
8. B. Z. Dong, G. J. Fang, J. F. Wang, W. J. Guan and X. Z. Zhao *J. Appl. Phys.*, **101**, 033713 (2007).
9. T. Minami, Y. Minamino, S. Ida and T. Miyata, *Thin Solid Films*, **416**, 92 (2002).
10. R. E. Marotti, C. D. Bojorge, E. Broitman, H. R. Cánepa, J. A. Badán, E. A. Dalchiele and A. J. Gellman, *Thin Solid Films*, **517**, 1077 (2008).
11. J. O'Brien and P. J. Kelly, *Surf. Coat. Technol.* **142-144**, 621 (2001).
12. R. Cebulla, R. Werndt and K. Ellmer, *J. Appl. Phys.*, **83**, 1087 (1998).
13. P. J. Kelly, G. West, Y. N. Kok, J. W. Bradley, I. Swindells, and G. C. B. Clarke, *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 952 (2007).
14. B. C. Mohanty, Y. H. Jo, D. H. Yeon, I. J. Choi and Y. S. Cho, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 062103 (2009).
15. B. -Z. Donga, G. -J Fang, J. -F. Wang, W. -J Guan and X. -Z. Zhao, *J. Appl. Phys.*, **101**, 033713 (2007).
16. G. H. Lee, Y. Yamamoto, M. Kourogi and M. Ohtsu, *Thin Solid Films*, **386**, 117 (2001).