
기판온도 및 공정압력이 Al-doped ZnO 박막의 특성에 미치는 영향

강성준* · 정양희*

Effect of Substrate temperatures and Working pressures on the properties of the Al-doped ZnO thin films

Seong Jun Kang* · Yang Hee Joung*

이 논문은 2008 년도 전남대학교 연구년교수연구비 지원에 의하여 연구되었음.

요 약

본 연구에서는 RF magnetron sputtering 법으로 AZO 세라믹 타겟 ($\text{Al}_2\text{O}_3 : 3 \text{ wt}\%$) 을 이용하여 Eagle 2000 유리 기판위에 기판온도 ($100 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$) 와 공정압력 ($10 \sim 40 \text{ mTorr}$) 에 따른 AZO 박막을 제작하여, 결정화 특성과 전기적 및 광학적 특성을 조사하였다. 모든 AZO 박막은 육방정계구조를 가지는 다결정 이었고, (002) 우선 배향성이 관찰되었다. 기판온도 $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 10 mTorr 에서 제작한 AZO 박막에서 가장 우수한 (002) 배향성을 나타냈으며, 이때의 반가폭 값은 0.42° 였다. 전기적 특성은 기판온도 $300 \text{ }^\circ\text{C}$, 10 mTorr 에서 가장 낮은 비저항 $2.64 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 과 우수한 캐리어 농도 및 이동도를 $5.29 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $6.23 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 를 나타내었다. 모든 AZO 박막은 가시광 영역에서 80 %의 투과율을 나타내었으며, 기판온도 증가와 공정압력 감소에 따른 Al 도핑효과의 증가로 밴드 갭이 넓어지는 Burstein-Moss 효과가 관찰 되었다.

ABSTRACT

In this study Al-doped ZnO (AZO) thin films have been fabricated on Eagle 2000 glass substrates at various substrate temperature ($100 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$) and working pressure ($10 \sim 40 \text{ mTorr}$) by RF magnetron sputtering in order to investigate the structural, electrical, and optical properties of the AZO thin films. The obtained films were polycrystalline with a hexagonal wurtzite structure and preferentially oriented in the (002) crystallographic direction. The AZO thin films, which were deposited at $T=300 \text{ }^\circ\text{C}$ for 10 mTorr , shows the highest (002) orientation, and the full width at half maximum (FWHM) of the (002) diffraction peak is 0.42° . The lowest resistivity ($2.64 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$) with the highest carrier concentration ($5.29 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) and a Hall mobility of ($6.23 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) are obtained in the AZO thin films deposited at $T=300 \text{ }^\circ\text{C}$ for 10 mTorr . The optical transmittance in the visible region is approximately 80 %, regardless of process conditions. The optical band-gap depends on the Al doping level as the substrate temperature increases and the working pressure decrease. The optical band-gap widening is proportional to carrier concentration due to the Burstein-Moss effect.

키워드

투명전도막, Al-doped ZnO(AZO), 비저항, 투과도, Burstein-Moss effect

Key word

TCO, Al-doped ZnO(AZO), Resistivity, Transmittance, Burstein-Moss effect

I. 서 론

투명전도막 (transparent conductive oxide) 은 우수한 전기전도도를 가지며, 가시광 영역에서 높은 투과율을 가지는 재료로서, 평판디스플레이 및 광전소자에 널리 사용되고 있다. 현재 In_2O_3 기반의 ITO (Indium tin oxide) 는 우수한 전기적 및 광학적 특성으로 인하여 투명전도막의 대표 재료로 사용되고 있는데, 관련 산업의 빠른 성장에 힘입어 희토류 금속인 In (indium) 의 고갈 문제가 대두되고 있다. 따라서 기존의 ITO 를 대체하는 투명전도막을 개발하기 위한 연구가 대단히 중요한 문제로 대두되고 있다.

ITO 의 대체물질로써 연구되고 있는 ZnO 는 II-VI 의 화합물 반도체로서, 가시광 영역에서 80 % 이상의 우수한 광 투과율을 지님과 동시에, 산소공공 (oxygen vacancy) 과 침입형 아연으로 인한 전형적인 n 형 반도체 특성을 가지고 있다. 하지만 ZnO 는 비저항이 매우 높기 때문에 도너 역할을 하는 Al[1], B[2], Ga[3] 등의 3 족 원소를 첨가함으로써 박막의 전기적 특성을 개선해야 한다. 이 중에서도 Al 이 도핑된 ZnO 는 우수한 전기적 · 광학적 특성을 가지고 있을 뿐만 아니라 가격이 저렴하고, ITO 박막과 구별되는 수소 플라즈마에 대한 안정성을 가지고 있어 유망한 재료로 주목 받고 있다[4].

현재 AZO (Al-doped ZnO) 박막을 제작하기 위한 방법으로는 sputtering 법[5-6], chemical vapor deposition 법[7], sol-gel 법[8], pulse laser deposition 법[9], spray pyrolysis 법[10] 등이 사용되고 있다. 이 중 sputtering 법은 다른 증착방법에 비해 공정변수 조절이 용이하여 박막의 미세 구조를 쉽게 변화시킬 수 있고, 기판에 대한 박막의 부착성이 우수하며, 높은 증착률과 대면적 증착이 가능한 장점을 가지고 있어 연구계나 산업현장에서 많이 활용되고 있는 방법이다.

ZnO 계 투명전도막의 상업적 적용을 위해서는 우수한 전기적 · 광학적 특성에 대한 다양한 공정조건을 확립하는 것이 중요하나, 아직까지 체계적인 연구가 미흡한 형편이다.

본 연구에서는 RF magnetron sputtering 법을 사용하여 기판온도와 공정압력 변화에 따른 AZO 박막을 제작하고 구조적, 전기적 및 광학적 특성을 조사하여

투명 전도막으로서의 응용가능성을 알아보고자 하였다.

II. 실험방법

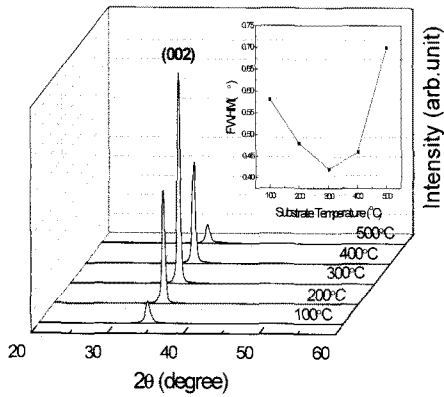
AZO 박막을 20×20 mm 크기의 코닝 (Eagle 2000) 유리 기판 위에 RF magnetron sputtering 방법으로 증착하였다. 타겟과 기판과의 거리는 예비실험을 통해 높은 플라즈마 안정성과 우수한 박막 특성을 보인 60 mm 로 고정하였으며, 균일한 증착을 위하여 기판 홀더를 8 rpm 의 속도로 회전 시키며 증착하였다.

공정 가스는 순도 99.999 % 의 Ar 가스를 사용하였으며, 전체가스 유량은 20 sccm 을 유지시켜 AZO 박막을 제작하였다. 증착 전 유리 기판위에 유기물 및 오염 물질을 제거하기 위해 일반적인 세척법 (아세톤, 메탄올, 증류수 순서로 각각 10 분씩 초음파 세척을 한 후 질소로 건조) 을 이용하였다. AZO 박막 증착에는 Al 이 도핑된 2 인치 세라믹 타겟 (Al_2O_3 : 3 wt %, ZnO : 97 wt %) 을 사용하였다. 박막 증착은 기판온도 및 공정 압력에 대한 특성을 분석하기 위해 RF power 는 100 W 로 고정하였으며, 기판온도 및 공정 압력을 각각 100 ~ 500 °C, 10 ~ 40 mTorr 로 변화시켜가며 실험하였다.

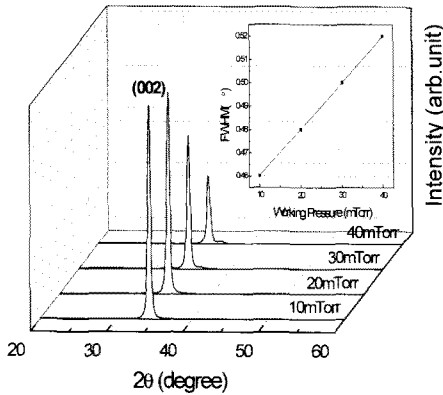
본 실험에서 제작된 AZO 박막의 결정성과 우선 배향성은 박막 X-선 회절분석기 (X-ray diffractometer : Philips, PW3020) 를 사용하여 2θ 가 20° ~ 60° 범위에서 측정하였고, Atomic Force Microscope (VG, Microlab 310F, AFM) 로 박막의 3차원 표면형상을 조사 하였다. 전기적 특성은 van der Pauw 법을 이용한 hall effect measurement (Accent, HL5500PC) 로 비저항, 캐리어 농도 및 이동도를 측정하였다. 광학적 특성인 투과율과 밴드갭 에너지는 UV / VIS spectro-phometer (Carry-500, Varian, Mulgrave, Australia) 를 이용하여 상온에서 가시광 영역의 투과도 스펙트럼을 측정하여 조사하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 1 (a) 와 (b) 는 기판온도 및 공정압력의 변화에 따라 제작된 AZO 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.



(a)



(b)

그림 1. AZO 박막의 XRD 패턴

(a) 기판온도 (b) 공정압력

Fig. 1 The XRD patterns of the AZO thin films

(a) Substrate temperature

(b) Working pressure

모든 AZO 박막은 공정조건에 상관없이 표준 ZnO 의 회절 피크 ($2\theta = 34.45^\circ$) 근처인 34.3° 에서 (002) 피크만 이 관찰 되어 기판에 수직인 c-축으로 성장하였음을 알 수 있었다. 또한 Al_2O_3 와 관련된 피크는 관찰되지 않았다. 이는 Al 원자들이 효과적으로 Zn 를 대체했다는 것을 의미한다[11].

그림 1 (a) 에서 보듯이, 기판온도가 $100^\circ C$ 에서 $300^\circ C$ 로 증가함에 따라 (002) 피크의 크기가 증가하여 $300^\circ C$ 에서 가장 큰 회절 피크를 보이고, 이때의 반가폭은 0.42° 로 가장 우수한 결정성을 나타내었다. 이는 박막 내의 원자들이 기판온도로부터 충분한 에너지를 공급 받아 확산이 촉진되어 발생한 원자들의 이동도 증가에 따른 것이다. 그러나 $300^\circ C$ 이상의 기판온도에서는 (002) 피크의 세기가 감소하고 반가폭의 크기가 증가하는 것은 높은 기판온도로 인한 박막과 기판 사이에 열팽창계수의 차이로 인하여 결정성이 저하되었기 때문인 것으로 생각된다. 그림 1 (b) 에서 보듯이, 공정압력이 10 mTorr 에서 40 mTorr 로 증가함에 따라, (002) 피크의 세기는 감소하고 반가폭의 값은 0.46° 에서 0.52° 로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 공정압력이 증가함에 따라 스퍼터링 된 입자들이 많은 산란과정을 겪으면서 에너지를 잃게 되고, 이것이 결정성을 저하시키기 때문이다[12].

그림 2 는 박막 표면 형상에 대한 기판온도의 영향을 알아보기 위해, 기판온도를 $100^\circ C$ 에서 $500^\circ C$ 로 변화 시키며 제작한 AZO 박막의 AFM 사진을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이, 기판온도가 $100^\circ C$ 에서 $300^\circ C$ 로 상승함에 따라 결정성이 개선되었으며, $300^\circ C$ 에서 가장 결정이 크고 균일한 박막이 관찰되었다. 이는 기판온도로부터 충분한 에너지 공급으로 인한 원자들의 이동도 증가에 따른 것으로 생각된다. 그러나 $300^\circ C$ 이상의 기판온도에서는 과도한 열에너지의 공급으로 인한 Zn 의 휘발이 발생하여 표면의 상태가 열악해지기 때문에 결정성이 저하된다.

그림 3 은 박막 표면 형상에 대한 공정압력의 영향을 알아보기 위해, 공정압력을 10 mTorr 에서 40 mTorr 로 변화시키며 제작한 AZO 박막의 AFM 사진을 나타낸 것이다. 공정압력이 높아짐에 따라 박막의 표면이 거칠어짐을 관찰할 수 있다.

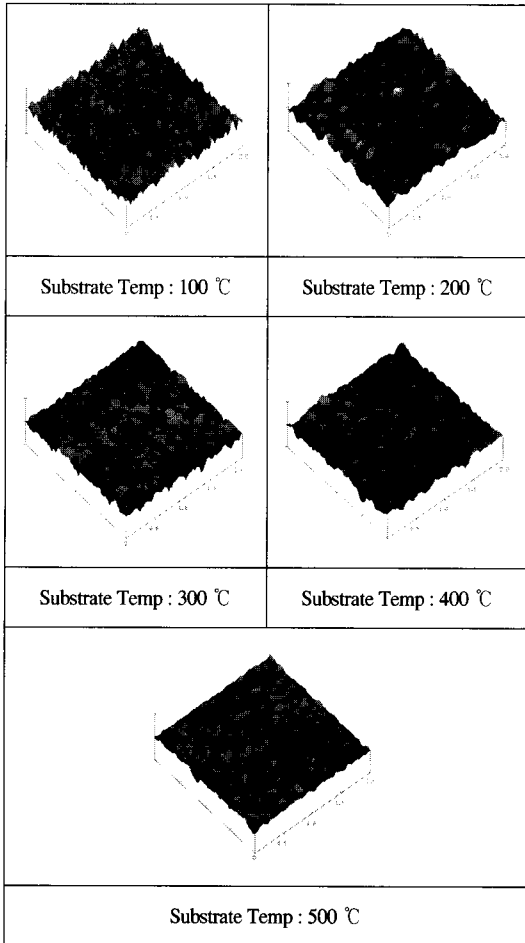


그림 2. 기판온도에 따른 AZO 박막의 AFM 이미지
Fig. 2 AFM images for the AZO thin films fabricated with various substrate temperatures

이는 공정압력이 높아짐에 따라 스퍼터링된 입자들이 반응 가스입자들과 충돌하는 횟수가 증가하게 되어 에너지 손실이 발생하게 되고, 박막내의 확산에 필요한 충분한 에너지를 가지지 못하므로 불균일한 박막이 형성되었기 때문으로 생각된다.

그림 4 (a) 와 (b) 는 기판온도 및 공정압력 변화에 따른 AZO 박막의 비저항, 이동도 및 캐리어 농도를 van der Pauw 법으로 측정한 결과를 나타낸 것이다. 그림 4 (a) 에서 보듯이, 기판온도가 100 °C 에서 300 °C 까지 증가함에 따라 비저항은 감소하고, 300 °C 에서 $2.64 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 의 가장 낮은 값을 나타내었다.

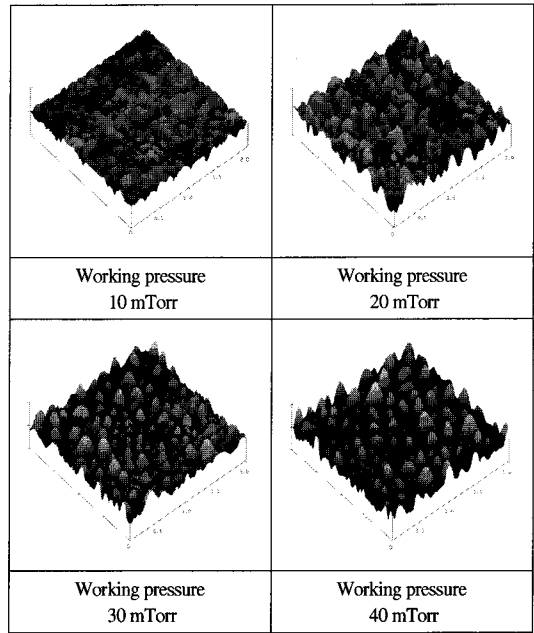


그림 3. 공정압력에 따른 AZO 박막의 AFM 이미지
Fig. 3 AFM images for the AZO thin films fabricated with various working pressures

300 °C 이상의 기판온도에서는 비저항이 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 과도한 열에너지 공급으로 인한 Zn의 휘발이 발생하였기 때문이다[13]. 또한 캐리어 농도와 이동도는 기판온도 300 °C 에서 각각 $5.29 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 와 $6.23 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 로 가장 우수한 값을 나타내었다. 이러한 현상은 기판온도의 증가에 따라 활성화된 Al 원자들의 증가로 인해 결정성이 개선되어 캐리어 산란이 크게 감소하고, 산소 분리의 촉진으로 인해 Al^{3+} 가 Zn^{2+} 를 효과적으로 치환해 더 많은 도너를 제공하기 때문인 것으로 생각된다. 하지만 300 °C 이상의 기판온도에서 캐리어 농도가 감소하는데, 이는 흡착된 산소들의 증가로 발생한 전자트랩이 원인이라고 생각된다[14]. 그림 4 (b) 는 기판온도 300 °C 에서 공정압력에 따른 AZO 박막의 전기적 특성을 나타낸 것이다. 가장 낮은 비저항은 10 mTorr 에서 $2.64 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 를 나타내었다. 공정압력이 증가함에 따라 캐리어 농도와 이동도는 감소하는 경향을 나타내고 있다.

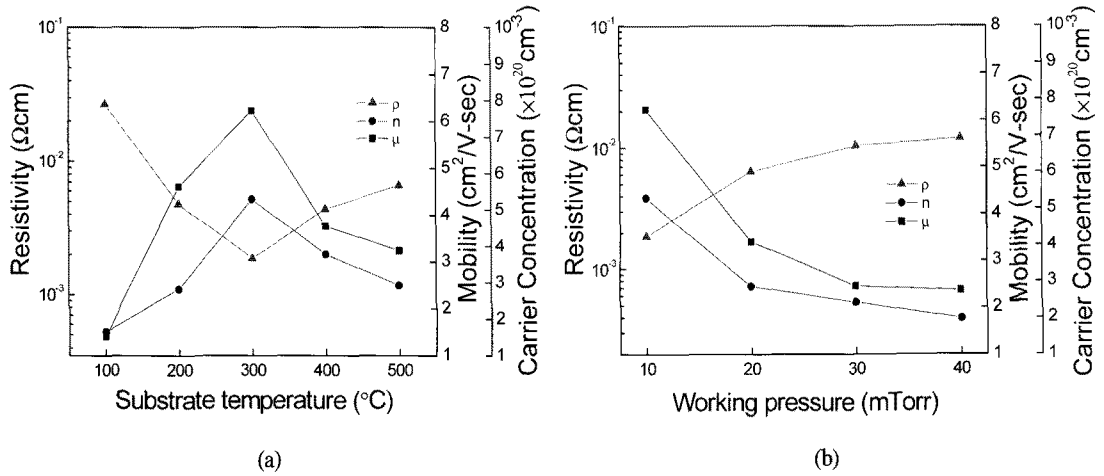


그림 4. AZO 박막의 비저항, 이동도, 및 캐리어 농도
 (a) 기판온도 (b) 공정압력
 Fig. 4 Resistivity, mobility and carrier concentration of the AZO thin films
 (a) Substrate temperature (b) Working pressure

이는 공정압력이 증가하면 스퍼터링 된 입자들의 산란으로 인해 평균자유행정이 짧아지고, 기판에 도달하는 스퍼터링 된 입자들의 에너지가 감소하여 결정성의 저하를 가져오기 때문이다.

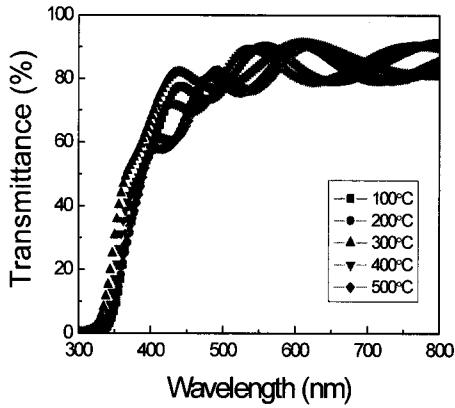
그림 5 (a) 와 (b) 는 기판온도 및 공정압력에 따른 AZO 박막의 투과도 스펙트럼을 나타낸 것이다. AZO 박막의 평균 투과율은 공정조건에 상관없이 가시광 영역 (400~700nm) 에서 대략 80 % 를 나타내었다. 또한 박막 두께에 의존한 간섭현상에 의해 투과도 곡선이 파장에 따라 진동하는 것을 볼 수 있다. 기판온도가 증가하고 공정압력이 감소함에 따라 흡수단 (absorption edge) 이 단파장대로 이동되는 Blue-shift 가 관찰되었다. 이러한 변화는 캐리어 농도와 밀접한 관련이 있고, Burstein-Moss 효과로 설명될 수 있다[13]. 일반적으로 10^{20}cm^{-3} 이상의 전자농도를 갖는 AZO 박막에서 페르미 레벨은 전도 대역을 넘어서게 되고 이로 인해 에너지 대역이 확장된다.

그림 6 (a) 와 (b) 는 투과도 스펙트럼을 이용하여 계산한 기판온도 및 공정압력에 따른 AZO 박막의 광학적 밴드갭을 나타낸 것이다. 그림 6 에서 보듯이, 기판온도 증

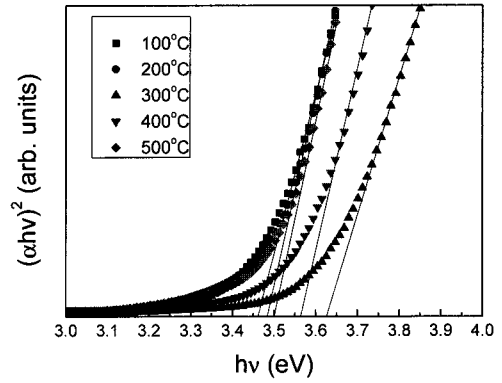
가 및 공정압력의 감소에 따라 광학적 밴드갭 에너지가 증가하여 300 °C, 10 mTorr 에서 3.63 eV 의 가장 큰 값을 나타내었다. 이는 앞에서 언급한 Burstein-Moss 효과로 설명될 수 있다.

IV. 결론

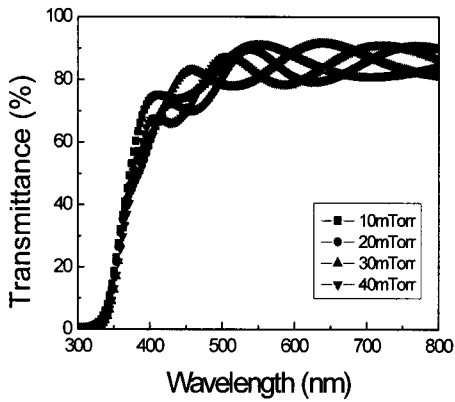
본 연구에서는 RF magnetron sputter 범으로 Eagle 2000 기판위에 기판온도 및 공정압력에 따른 AZO 박막을 제작하여, 결정화 특성과 전기적 및 광학적 특성을 조사하였다. XRD 측정으로부터 300 °C, 10 mTorr 에서 증착한 AZO 박막이 가장 우수한 (002) 배향성을 나타내었다. 전기적 특성을 조사한 결과, 300 °C, 10 mTorr 에서 제작한 AZO 박막에서 가장 낮은 비저항 ($2.64 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$) 과 가장 높은 캐리어 농도 ($5.29 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$) 및 이동도 ($6.23 \text{cm}^2/\text{Vs}$) 를 나타내었다. 광학적 특성으로는 모든 박막에서 80 % 의 투과율을 나타내었으며 기판온도 및 공정압력 변화에 따른 Al 도핑효과의 증가로 밴드갭이 넓어지는 Burstein-Moss 효과가 관찰되었다.



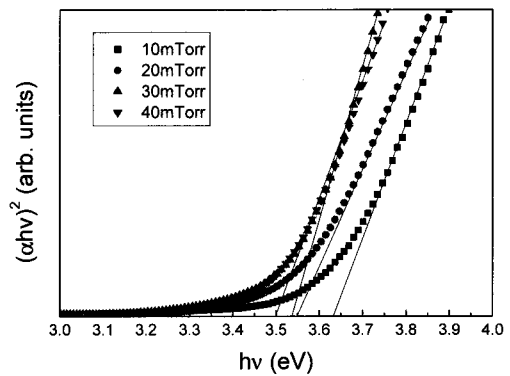
(a)



(a)



(b)



(b)

그림 5. AZO 박막의 투과도 스펙트럼
(a) 기판온도 (b) 공정압력

Fig. 5. Transmittance of the AZO thin films
(a) Substrate temperature (b) Working pressure

그림 6. AZO 박막의 광학적 밴드 갭
(a) 기판온도 (b) 공정압력

Fig. 6 Optical band-gap of the AZO thin films
(a) Substrate temperature (b) Working pressure

본 연구를 통해 RF magnetron sputtering 법으로 제작한 AZO 투명 전도막은 우수한 전기적 · 광학적 특성을 나타내어 차세대 평판 디스플레이나 광전소자로 응용될 수 있음을 알 수 있었다. 또한 향후 저온공정개발 및 대면적 증착에 대한 연구가 이루어진다면 ZnO 계 투명 전도막이 ITO 를 대체할 수 있는 유망한 재료임도 확인할 수 있었다.

참고문헌

[1] Y. K. Moon, S. H. Kim, J. W. Park, "The influence of substrate temperature on the properties of aluminum-doped zinc oxide thin films deposited by DC magnetron sputtering", J. Mater. Sci, vol. 17, pp. 973 ~ 977, (2006).

- [2] R. B. H. Tahar, N. B. H. Tahar, "Boron-doped zinc oxide thin films prepared by sol-gel technique" , J. Mater. Sci, vol. 40, pp. 5285 ~ 5289, (2005).
- [3] Q. B. Ma, Z. Z. Ye, H. P. He, J. R. Wang, L. P. Zhu, B. H. Zhao, "Substrate temperature dependence of the properties of Ga-doped ZnO films deposited by DC reactive magnetron sputtering", Vacuum, vol. 82, pp. 9 ~ 14, (2008).
- [4] A. I. Ali, C. H. Kim, J. H. Cho and Bog G. Kim, "Growth and Characterization of ZnO:Al Thin Film Using RF Sputtering for Transparent Conducting Oxide", J. Korean. Phys. Soc. 49, s652-s656, (2006).
- [5] Q. B. Ma, Z. Z. Ye, H. P. He, L. P. Zhu, J. R. Wang, B. H. Zhao, "Structural, electrical, and optical properties of transparent conductive ZnO:Ga films prepared by DC reactive magnetron sputtering", J. Crystal. growth, vol. 304, pp. 64-68, (2007).
- [6] X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, C. Cheng, H. Ma, "Thickness dependence of properties of ZnO:Ga films deposited by rf magnetron sputtering", applied. surface. science, vol. 245, pp. 310-315, (2005).
- [7] J. J. Robbins, J. Harvey, J. Leaf, C. Fry, C. A. Wolden, "Transport phenomena in high performance nanocrystalline ZnO:Ga films deposited by plasma-enhanced chemical vapor deposition", Thin Solid Films, vol. 473, pp. 35-40, (2005).
- [8] K. Y. Cheong, N. Muti, S. R. Ramanan, "Electrical and optical studies of ZnO:Ga tical studifabricated via the sol-gel technique", Thin Solid Films, vol. 410, pp. 142-146, (2002).
- [9] X. Chen, W. Guan, G. Fang, X. Z. Zhao, "Influence of substrate temperature and post-treatment on the properties of ZnO:Al thin films prepared by pulsed laser deposition", Applied Surface Science, vol. 252, pp. 1561-1567, (2005).
- [10] A. R. Babar, P. R. Deshamukh1, R. J. Deokate1, D. Haranath, C. H. Bhosale1, KY Rajpure, "Gallium doping in transparent conductive ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis", J. Phys. D: Appl. Phys, vol. 41, pp.135404, (2008).
- [11] J. H. Lee, D. J. Lee, D. G. Lim, K. J. Yang, "Structural, electrical and optical properties of ZnO : Al films deposited on flexible organic substrates foe solar cell applications", Thin Solid Films, vol. 515, pp. 6034-6098, (2007).
- [12] J. L. Chung, J. C. Chen, C. J. Tseng, "The influence of titanium on the properties of zinc oxide films deposited by radio frequency magnetron sputtering", applied. surface. science, vol. 254, pp. 2615-2620, (2008).
- [13] D. J. Kwak, S. J. Lee, D. G. Lim, "Argon gas pressure and Substrate Temperature Dependences of ZnO:Al Film by Magnetron Sputtering", J. Korean. Phys. Soc, 45, pp. 206-210, (2004).
- [14] Q. B. Ma, Z. Z. Ye, H. P. He, L. P. Zhu, W. C. Liu, Y. F. Yang, L. Gong, J. Y. Huang, Y. Z. Zhang, B. H. Zhao, "Highly near-infrared reflecting and transparent conducting ZnO : Ga films : substrate temperature effect" J. Phys. D: Appl. Phys, vol. 41, pp. 055302, (2008).

저자소개

강성준(Seong-Jun Kang)



1994년 8월 인하대 전자재료공학과 졸업(공학석사)

1999년 2월 인하대 전자재료공학과 졸업(공학박사)

현재 전남대학교 전기 및 반도체 공학과 부교수

*관심분야: 반도체 공정 및 재료, 강유전체 박막, 광 소자



정양희(Yng-Hee Joung)

1985년 8월 인하대 응용물리학과
졸업(공학석사)

1993년 8월 인하대 전자재료공학과
졸업(공학박사)

1988-1995년 LG반도체 선임연구원

현재 전남대학교 전기 및 반도체 공학과 교수

※ 관심분야: VLSI 공정 및 반도체물성