

FTS로 증착된 AZO 박막의 두께에 따른 구조적, 전기적, 광학적 특성 변화

김해찬, 김형민, 신성민, 김경환, 홍정수 

가천대학교 전기공학과

Changes in Structural, Electrical, and Optical Properties Depending on the Thickness of AZO Thin Films Deposited with FTS

Haechan Kim, Hyungmin Kim, Seongmin Shin, Kyunghwan Kim, and Jeongsoo Hong

Department of Electrical Engineering, Gachon University, Seongnam 13306, Korea

(Received November 6, 2023; Revised November 22, 2023; Accepted December 5, 2023)

Abstract: In this study, the structural, electrical, and optical properties of AZO films of various thicknesses are compared. The AZO films were deposited on a glass substrate by FTS (Facing-Target-Sputtering). This research was conducted to find the optimal thickness for Transparent Conductive Oxide (TCO). AZO has suitable properties for TCO such as low resistivity, and high transmittance. Thin films of all thicknesses showed a transmittance of over 80% in the visible light region and electrical properties improved as thickness increased. It was confirmed that the film of 300 nm thick had the best performance due to its low resistivity, and uniform surface. This research is expected to help find optimal conditions in various fields where TCO is used, such as solar cells, displays, and sensors in the future.

Keywords: AZO, Sputtering, TCO

1. 서론

투명전극은 디스플레이, 태양전지, 광검출기 등 다양한 분야에서 활용되고 있다. 이에 따라 투명전극의 성능을 높여주는 다양한 연구들이 진행되고 있다. 인듐주석산화물(ITO)은 높은 전기전도도와 광 투과율을 가지고 있는 투명전극으로 사용하기 가장 적합한 특성을 가지고 있는 물질이다. 하지만 원재료인 인듐이 높은 희소성으로 인해 고가의 가격을 가지며 독성이 있다는 단점을 가지고 있어 [1,2]

ITO를 대체하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 그중 ITO를 대체할 가능성이 가장 높은 물질은 Al를 도핑한 ZnO 즉 AZO이다. AZO는 hexagonal wurtzite 구조, 3.37 eV의 와이드 밴드갭을 가지고 있으며 높은 열적, 화학적 안정성을 가지고 있으며 박막으로 제작했을 때 투명전극으로 사용하기 위해 갖추어야 할 조건인 높은 광 투과도와 전기 전도도를 가지고 있다. 또한 ITO와 비교했을 때 독성이 없고 풍부하고 값싼 원재료를 사용하기 때문에 ITO의 단점을 보완할 수 있다 [3,4].

AZO를 증착하기 위해 sol-gel method, pulsed laser deposition (PLD), atomic layer deposition (ALD), facing target sputtering (FTS)와 같은 다양한 방법이 존재한다 [5-8]. 이 중 FTS는 두 개의 타겟이 마주 보고 있어 증착 시 기판이 플라스마 영역 밖에 위치하게 되면서 손상

✉ Jeongsoo Hong; hongjs@gachon.ac.kr

Copyright ©2024 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

이 적은 높은 품질의 표면을 가지는 박막을 제작할 수 있다 [9]. FTS를 사용해 제작된 박막은 박막의 두께에 따라 결정학적인 특성 변화를 보인다 [10]. 따라서 본 논문에서는 FTS를 사용해 유리기판 위에 다양한 두께로 AZO를 증착해 두께에 따라 변화하는 구조적 특성 그리고, 그에 따라 변화하는 전기적, 광학적 특성을 평가했다.

2. 실험 방법

유리기판 위에 AZO 박막을 증착하기 위해 facing target sputtering (FTS)를 사용하였다. 타겟은 4-inch AZO 타겟(Zn: 98 wt%, Al_2O_3 : 2 wt%, 99.99%, RND-KOREA)을 사용하였고 기판은 크기 76×26 mm, 두께 1 mm의 유리기판을 사용하였다. 기판은 초음파 세척기로 deionized (D.I) water, isopropyl alcohol (IPA), acetone, deionized (D.I) water 순으로 각각 5분씩 세척하였다. 증착을 진행하기 전 박막의 품질 향상을 위해 pre-sputtering을 5분 진행하였다. 공정 간 챔버 압력은 133 mPa, Ar 가스 유량은 10 sccm, 스퍼터링 파워는 100 W로 유지하였다. 두께에 따른 AZO의 특성 변화를 관찰하기 위해 50 nm, 100 nm, 150 nm, 200 nm, 300 nm의 총 5개의 박막을 증착하였다. 표 1에서 증착 조건에 대한 세부 사항을 확인할 수 있다.

박막의 두께를 측정하기 위해 KLA-Tencor Alpha Step D-500 Stylus Profiler를 사용했다. 박막의 전기적 특성을 측정하기 위해 Ecopia HMS-3000 Hall effect measurement를 사용했다. 박막의 표면 형태와 결정학적 특성을 측정하기 위해 scanning electron microscopy (SEM: Hitachi S-4700)과 X-ray diffraction (XRD: Rigaku X-ray diffractometer MPA - 2000 with diffracted beam monochromator curved and flat Cu

crystal)을 사용했으며 XRD의 분석 조건은 2 θ 방식 20~80°의 범위, 속도 4°/min, step 0.02°을 사용했다. 박막의 광학적 특성을 측정하기 위해 UV/Vis spectrophotometer를 사용했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적 특성

그림 1(a)는 두께별로 증착된 AZO 박막의 XRD 측정 결과이다. 그림 1(a)의 (002) 피크와 (103) 피크 비율을 통해 박막을 구성하는 결정의 결정방향 선호도를 확인할 수 있다. 피크 비율이 높을수록 해당 피크의 결정방향을 가진 결정의 수가 많다는 것을 의미한다. 그림 1(a)에서 (002)에 해당하는 피크의 강도가 두께 200 nm의 박막까지는 두께와 함께 증가하지만 두께 300 nm의 박막에서 약간 감소해 200 nm에서 가장 높은 강도의 피크를 가진다. (103)에 해

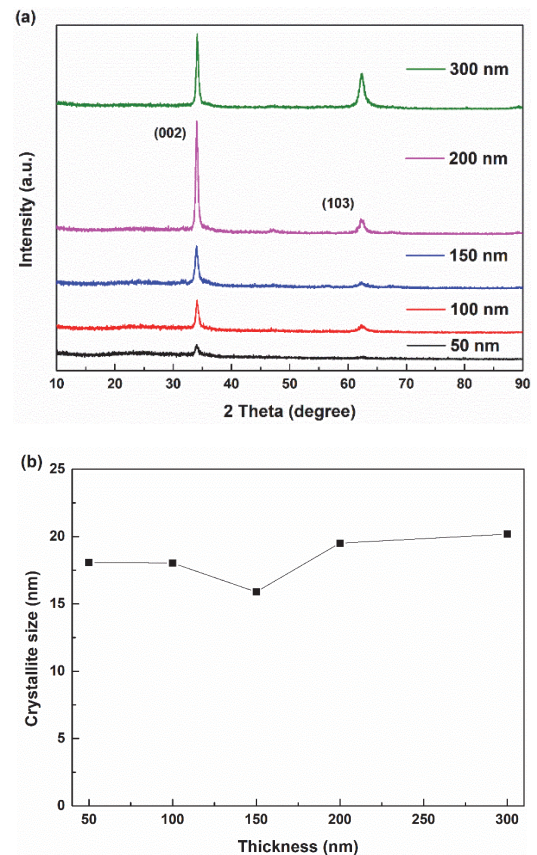


Fig. 1. (a) XRD patterns of AZO thin films and (b) crystallite size.

Table 1. Details for sputtering conditions.

Parameters	Conditions
Layer	AZO
Targets	AZO (4N, 99.99%)
Substrate	Soda-lime glass
Base pressure	133 mPa
Working pressure	133 mPa
Gas flow rates	Ar, 10 sccm
Input power (RF)	100 W
Deposition time	4 m 12 s 8 m 20 s 12 m 30 s 16 m 40 s 25 m

당하는 피크의 강도는 두께에 따라 증가해 300 nm에서 가장 높은 강도의 피크를 가진다. 박막은 총 자유 에너지가 최소화되는 방향으로 성장한다 [11]. 따라서 두께 증가에 따른 (103) 피크의 증가와 300 nm에서의 (002) 피크의 감소는 결정립 성장이 표면 에너지와 변형 에너지의 총합이 최소화되는 방향으로 일어난다는 것을 이용해 설명할 수 있다. 식 (1)은 다결정 박막의 결정립 성장에 표면 에너지 밀도가 기여하는 정도를 나타낸다 [12].

$$\Delta E_{\text{surface}} = \frac{\Delta \gamma_{\text{hkl}}^{\text{S}}}{h} \quad (1)$$

$\Delta E_{\text{surface}}$ 는 다결정 박막의 결정립 성장에 표면 에너지 밀도가 기여하는 정도, $\Delta \gamma_{\text{hkl}}^{\text{S}}$ 는 결정립계에서 만나는 $\langle \text{hkl} \rangle$ 방향의 이웃한 두 결정립 사이의 표면에너지 차이, h 는 박막의 두께이다. 식 (1)에서 $\Delta E_{\text{surface}}$ 가 두께에 반비례하기 때문에 두께가 증가할수록 결정립 성장에 변형 에너지가 기여하는 비중이 증가하게 되고 이에 따라 변형 에너지를 최소화하기 위한 (103)의 결정의 수가 증가한 것이다.

그림 1(b)는 박막 두께에 따른 결정 크기이며 두께의 증가에 따라 결정 크기에 대한 큰 변화는 확인되지 않았다. 결정 크기는 scherrer equation을 사용하여 산출했다.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

그림 2는 AZO 박막의 두께별 SEM 측정 결과이다. 그림 2를 통해 박막의 두께에 따른 뚜렷한 구조적 차이는 확인할 수 없지만 FTS로 AZO가 유리기판 위에 고르고 균일한 표면을 가지고 증착되었음을 확인할 수 있다.

3.2 전기적 특성

그림 3은 AZO 박막의 전기적 특성을 두께별로 나타낸 것이다. 그림 3(a)에서 박막의 두께가 증가함에 따라 캐리어 농도는 증가했고 300 nm 두께의 박막에서 $3.49 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 의 최대 수치를 나타내는데 이는 두께의 증가에 따라 결정립 크기가 증가해 결정립계에 의한 전자 포획이 감소했기 때문으로 사료된다 [13]. 반면에 그림 3(b)에서 두께 증가에 따라 비저항은 감소했고 $3.52 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 가장 낮은 수치를 나타내는데 결과의 원인으로는 캐리어 농도와 전자 이동도의 증가에 의한 결과로 예상된다. 그림 3(c)는 두께에 변화에 따른 이동도의 변화를 나타내며 두께가 증가함에 따라 이동도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 이동도의 증가는 결정립 크기 증가에 따라 전자

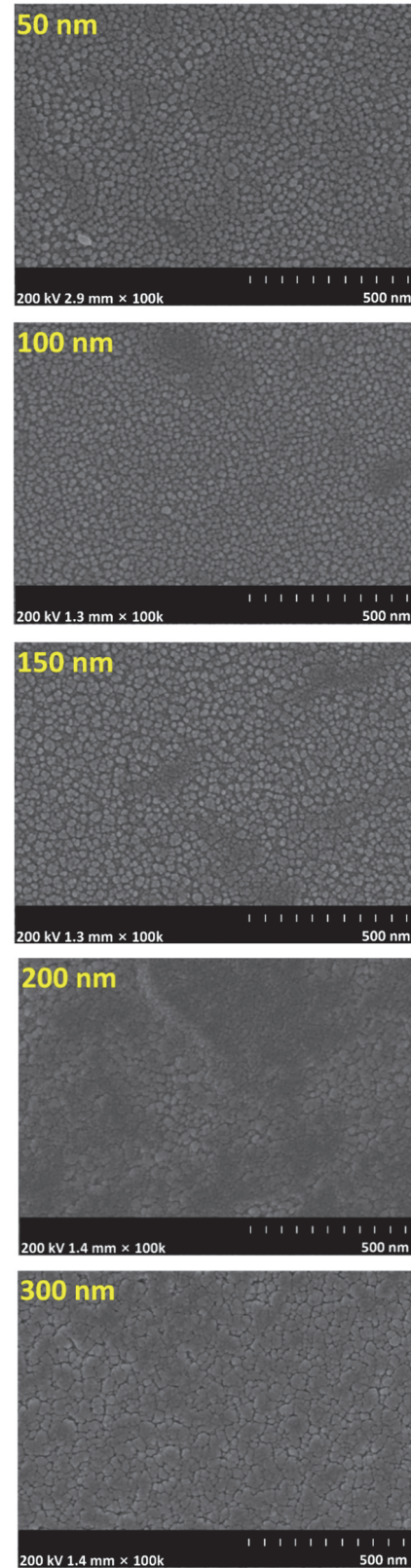


Fig. 2. SEM images of AZO thin films deposited with various thickness.

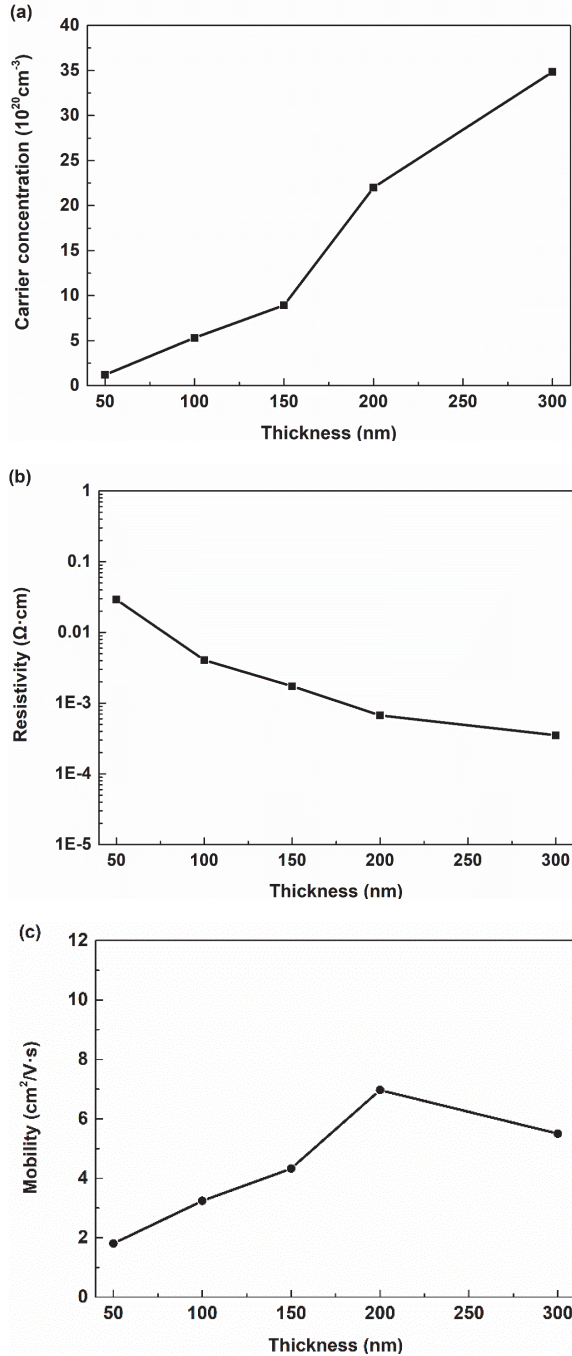


Fig. 3. Electrical properties of the AZO films with various thickness: (a) carrier concentration, (b) resistivity, and (c) mobility.

산란의 감소에 기인하는 경우가 있지만 본 연구에서 제작한 샘플은 두께에 따른 결정립 크기가 큰 변화가 없었기 때문에 두께 변화에 따른 박막 밀도의 증가에 따른 결과로 예상되지만 추가적인 실험 및 분석이 필요할 것으로 사료된다 [14,15].

3.3 광학적 특성

그림 4는 AZO 박막의 광학적 특성을 두께별로 나타낸 것이다. 그림 4(a)에서 모든 두께의 박막이 가시광선 영역에서 80% 이상의 높은 투과율을 보였다. 박막 두께가 증가할수록 그래프의 굴곡이 점차 커지는 것을 확인할 수 있다. 이는 간섭 현상으로 인한 것이며 큰 두께의 박막일수록 균일한 표면을 가지고 있다는 것을 의미한다 [16]. 그림 4(b)는 AZO 박막의 광학적 밴드갭을 비교하기 위한 Tauc plot이며 그림 4(a)의 투과율과 식 (3)을 이용한 값을 사용했다.

$$h\nu = \frac{1}{\alpha} A(h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

α 는 흡수 계수, h 는 플랑크 상수, ν 는 전자의 진동수, A 는 상수, E_g 는 광학적 밴드갭 에너지이다 [17].

그림 4(b)와 같이 산출된 광학적 밴드갭의 두께에 따른

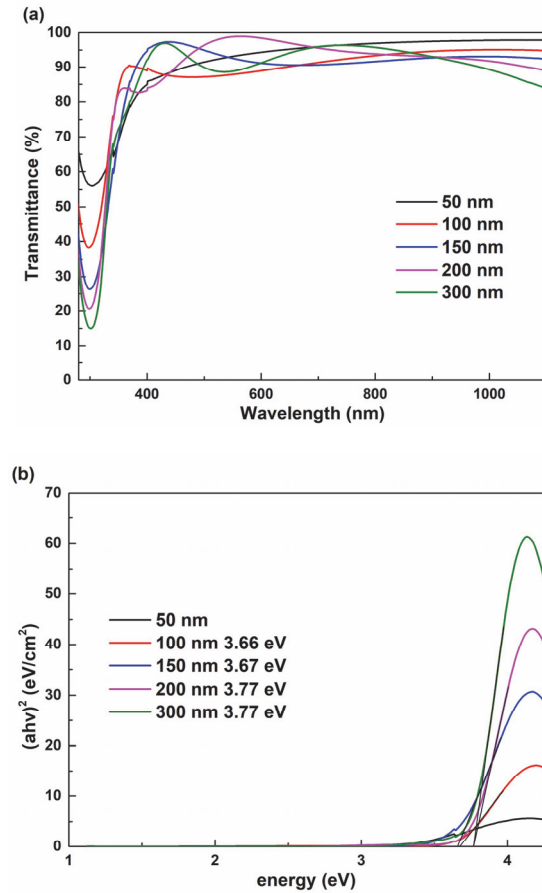


Fig. 4. Optical properties of the AZO films with various thickness: (a) transmittance and (b) Tauc plot of AZO films.

차이는 Burstein-Moss effect에 의한 것으로 보인다 [18-21]. 전자 농도가 증가함에 따라 페르미 준위도 상승하게 되는데 높은 전자 농도에서는 페르미 준위가 전도대 역의 내부에 존재하게 된다. 이렇게 되면 페르미 준위 하단에 전자가 채워진 상태가 되므로 가전자대의 전자는 전도대 최하단이 아닌 페르미 준위 위로만 여기될 수 있다. 따라서 spectra measurment로 산출된 밴드갭이 실제 박막의 밴드갭보다 큰 값을 가지며 두께와 함께 증가하는 캐리어 농도에 의해 광학적 밴드갭도 증가한 것으로 보인다.

4. 결론

본 논문에서는 두께에 따라 달라지는 AZO 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성을 평가하였다. 구조적 특성의 경우 두께가 증가함에 따라 점점 더 균일한 AZO 박막을 얻을 수 있었다. 200 nm의 두께까지 (002) 방향을 가진 결정의 비율이 증가하며 300 nm의 두께에서는 약간 감소하였다. 또한 (103) 방향을 가진 결정은 두께가 증가함에 따라 비율이 함께 증가하였다. 결정 크기의 경우 두께의 증가에 따라 함께 증가하는 경향을 보이지만 150 nm 두께에서 약간 감소하였다. 전기적 특성의 경우 박막의 두께가 증가함에 따라 캐리어 농도는 증가하였고 비저항은 감소하였다. 300 nm 두께의 박막에서 $3.49 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 의 최대의 캐리어 농도, $3.52 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 최소의 비저항을 보였다. 이동도의 경우 두께가 200 nm가 되는 박막까지는 증가하는 모습을 보였으나 300 nm인 박막에서는 이전에 비해 약간 감소한 것을 확인할 수 있었으며 200 nm의 박막에서 $6.966 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 의 최대 이동도를 보였다. 광학적 특성의 경우 모든 두께의 박막이 가시광선 영역에서 80% 이상의 높은 투과율을 보였고 이를 통해 광학적 밴드갭을 산출한 결과 박막 두께가 증가함에 따라 광학적 밴드갭이 3.66 eV에서 3.77 eV까지 약간 증가함을 확인할 수 있었다. 결과적으로 가장 낮은 비저항을 가지며 높은 이동도와 가시광 영역에서의 높은 투과율을 보이는 300 nm 두께의 박막이 투명전극으로 사용하기에 가장 적합한 특성을 가지고 있다고 할 수 있다.

ORCID

Jeongsoo Hong

<https://orcid.org/0000-0002-5946-7815>

감사의 글

이 연구는 2023년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원(RS-2023-00227306) 및 2022년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임(P0012451, 2022년 산업혁신인재성장지원사업).

REFERENCES

- [1] X. Jiang, F. L. Wong, M. K. Fung, and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1875 (2003).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.1605805>
- [2] C. C. Kuo, *Opt. Lasers Eng.*, **49**, 829 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2011.03.003>
- [3] F. Maldonado and A. Stashans, *J. Phys. Chem. Solids*, **71**, 784 (2010).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2010.02.001>
- [4] S. H. Jeong and J. H. Boo, *Thin Solid Films*, **447**, 105 (2004).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.09.031>
- [5] K. E. Lee, M. Wang, E. J. Kim, and S. H. Hahn, *Curr. Appl. Phys.*, **9**, 683 (2009).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2008.06.006>
- [6] M. Sibiński, K. Znajdek, M. Sawczak, and M. Górski, *Microelectron. Eng.*, **127**, 57 (2014).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2014.04.026>
- [7] B. Swatowska, W. Powroźnik, H. Czernastek, G. Lewińska, T. Stapiński, R. Pietruszka, B. S. Witkowski, and M. Godlewski, *Energies*, **14**, 6271 (2021).
doi: <https://doi.org/10.3390/en14196271>
- [8] Y. S. Rim, S. M. Kim, H. W. Choi, S. J. Park, and K. H. Kim, *Colloids Surf., A*, **313**, 461 (2008).
doi: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)08124-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)08124-0)
- [9] C. Lin, D. C. Sun, S. L. Ming, E. Y. Jiang, and Y. G. Liu, *Thin Solid Films*, **279**, 49 (1996).
doi: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)08124-0](https://doi.org/10.1016/0040-6090(95)08124-0)
- [10] M. Bouderbala, S. Hamzaoui, B. Amrani, A. H. Reshak, M. Adnane, T. Sahraoui, and M. Zerdali, *Phys. B*, **403**, 3326 (2008).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.04.045>
- [11] G. H. Gilmer and M. H. Grabow, *JOM*, **39**, 19 (1987).
doi: <https://doi.org/10.1007/BF03258055>
- [12] V. Consonni, G. Rey, H. Roussel, and D. Bellet, *J. Appl. Phys.*, **111**, 033523 (2012).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.3684543>
- [13] D. Bélanger, J. P. Dodelet, B. A. Lombos, and J. I. Dickson, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1398 (1985).
doi: <https://doi.org/10.1149/1.2114132>
- [14] B. Z. Dong, G. J. Fang, J. F. Wang, W. J. Guan, and X. Z. Zhao, *J. Appl. Phys.*, **101**, 033713 (2007).

- doi: <https://doi.org/10.1063/1.2437572>
- [15] L. L. Kazmerski, W. B. Berry, and C. W. Allen, *J. Appl. Phys.*, **43**, 3515 (1972).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.1661746>
- [16] M. Lee, Y. Park, K. Kim, and J. Hong, *Thin Solid Films*, **703**, 137980 (2020).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137980>
- [17] J. S. Hong, K. W. Jang, Y. S. Park, H. W. Choi, and K. H. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **538**, 103 (2011).
doi: <https://doi.org/10.1080/15421406.2011.563666>
- [18] E. Burstein, *Phys. Rev.*, **93**, 632 (1954).
doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.93.632>
- [19] J. Wagner and J. A. del Alamo, *J. Appl. Phys.*, **63**, 425 (1988).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.340257>
- [20] A. Jain, P. Sagar, and R. M. Mehra, *Solid-State Electron.*, **50**, 1420 (2006).
doi: <https://doi.org/10.1016/j.sse.2006.07.001>
- [21] J. G. Lu, S. Fujita, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, and T. Ohshima, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 262107 (2006).
doi: <https://doi.org/10.1063/1.2424308>