

RF magnetron sputtering법으로 제조한 Al doped ZnO 박막의 산소함량과 압력변화에 따른 전기적 특성 변화

김종욱[†] · 김홍배^{*}

[†]청주대학교 전자공학과, ^{*}청주대학교 전자정보공학부

Electrical properties of the Al doped ZnO thin films fabricated by RF magnetron sputtering system with working pressure and oxygen contents

Jong-Wook Kim[†] and Hong-Bae Kim^{*}

[†]Electronic Engineering of Cheongju University

^{*}School of Electronic and Information Engineering, Cheongju University

ABSTRACT

The AZO thin films were deposited on the corning 1737 glass plate by the RF magnetron sputtering and effects of working pressure and oxygen contents on the electrical properties were investigated. XRD spectra showed a preferred orientation along the c-axis and a minimum FWHM for the 70mTorr. From the surface analysis (AFM), the number of crystal grain of AZO thin film increased as working pressure increased. The film deposited with 70mTorr of working pressure showed n-type semiconductor characteristic having suitable resistivity – $1.59 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, carrier concentration – $10.1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, and mobility – $4.35 \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ while other films by 7 mTorr, 20 mTorr of working pressure closed to metallic films. The films including the oxygen represent stoichiometric composition similar to the oxide. The transmittance of the film was over 85% in the visible light range regardless of the changes in working pressure and oxygen contents.

Key Words : Al doped ZnO(AZO), Transparent Thin Film Transistor(TTFT), RF magnetron sputtering, Oxygen content, working pressure

1. 서 론

태양 전지, LED(Light Emitting Diode)와 같은 다양한 광전 소자들에 대한 관심과 연구가 확산됨에 따라 이에 적합한 디스플레이 구성 요소인 투명 전도성 박막(TCO : Transparent Conducting Oxide)의 제조기술 및 저가의 대체 재료의 개발이 요구된다[1]. 현재 가장 널리 사용되고 있는 투명 전도막 재료인 ITO(Indium tin Oxide)는 가시광선 영역의 높은 투과성(~90% at 550 nm), 낮은 전기적 비저항(~ $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$)의 광학적 성질과 전기적 성질이 매우 우수하지만 원료물질인 인듐(In)이 평판 디스플레이 및 태양전지의 수요 급증에 따라 수급량 부족에 의한 재료비 상승, 인듐의 독성,

저온 증착의 어려움, 수소 플라즈마 하에서의 열화와 인듐과 주석의 환원성 등의 문제점을 안고 있다[2]. Al doped ZnO는 적외선 및 가시광선 영역에서의 투과성과 전기전도성이 우수하며 수소 플라즈마에 대한 내구성이 좋고, 원료가격이 비교적 낮은 점 등으로 볼 때 ITO를 대체하기 위한 재료로 적당하다고 여겨지고 있다[3].

ZnO에 B, Al, Ga, In과 같은 족 원소를 도핑시, 이온 반지름의 차이로 인하여 ZnO 결정 내에 위치해 있는 Zn 자리에 불순물 원자들이 치환을 하는 과정에서 전자를 하나 더 배출하게 된다. 따라서, 박막의 전기 전도도가 향상되며 환경에 안정적인 외인성 ZnO 계 박막을 제작할 수 있다[4-6]. AZO 박막제작은 molecular beam epitaxy, RF magnetron sputtering, chemical vapor deposition, Sol-gel method, 그리고 pulsed laser deposition

[†]E-mail : kimses206@hanmail.net

등 매우 다양한 방법으로 이루어지고 있다[7-11]. 이 방법들 가운데 RF magnetron sputtering은 현재 반도체 공정에서 가장 많이 쓰이는 방법 중의 하나로 장치가 간단하며, 높은 증착률과 넓은 면적의 박막을 얻을 수 있는 장점이 있다. 박막 제조 시 RF power, 공정압력, 증착온도 및 산소분압 등 다양한 공정변수에 의해서도 박막의 특성이 결정되는데 특히 공정압력과 산소분압은 박막의 전기적 특성과 미세구조를 결정하는데 가장 중요한 인자라 할 수 있다[12].

본 연구는 RF magnetron sputtering을 이용하여 coming 1737 유리기판 위에 AZO 박막을 증착하고, XRD, AFM, 투과도, Hall을 이용하여 박막을 측정 분석하여 전기적 및 광학적 특성에 영향을 미치는 최적값을 알아보았다.

2. 실험방법

본 실험에서는 RF Magnetron Sputtering System을 이용하여 coming 1737 유리기판 위에 ZnO:Al₂O₃(2 wt%) 타겟으로 박막을 증착하였다. Fig. 1은 System의 개략도로 가스 배관도와 유량제어기, 진공펌프와 배관도, 진공을 유지하며 스퍼터링을 진행하는 챔버, 진공을 측정하는 ion gauge를 보인다. 준비된 유리기판은 아세톤, 메틸 그리고 증류수 순으로 초음파 세척 후 즉시 챔버 내부에 장착되었으며, 초기 진공을 1.0×10^{-6} Torr이하로 유지시켰다. AZO target은 99.999% 순도의 3인치 target을 사용하였다. 박막 증착 시 반응 가스로 Ar과 O₂를 사용하였으며, 성막이 진행되는 동안에 챔버 내

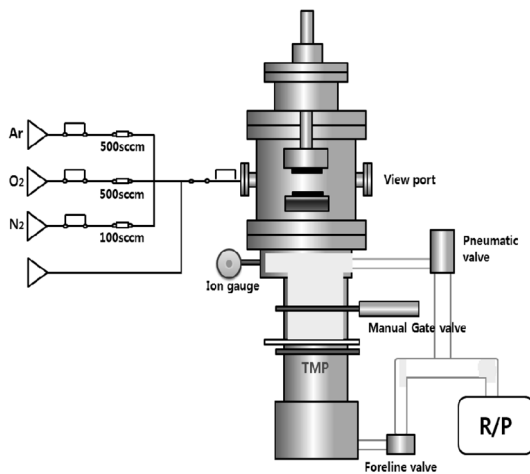


Fig. 1. Schematic diagram for RF Magnetron Sputtering System.

의 압력은 버터플라이 밸브를 조절하여 7 mTorr, 20 mTorr, 70 mTorr로 변화를 주어 실험을 진행하였다.

제작된 박막의 결정성 및 배향성을 판단하기 위해서 XRD(SmartLab/RIGAKU) 측정을 행하고 단면의 미세구조는 FE-SEM(WUPRA 60/Carl Zeiss), 그리고 표면의 거칠기는 AFM(Dimension V/ Veeco)을 사용하여 측정 후 박막의 특성을 비교 분석하였다. 또한 가시광 영역에서의 광학 투과도는 UV/Vis-NIR Spectrophotometer(V-670/ JASCO)를 사용하여 분석하였고, 전기적인 특성을 확인하기 위하여 Hall effect를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

증착 압력과 산소유량에 따른 AZO 박막의 증착 속도를 SEM 단면 측정을 이용하여 박막의 두께 측정 후 시간에 대한 속도를 Fig. 2에 나타내었다. 증착 조건에 따라 두드러지게 증착 속도가 변하였으며 그림에서 확인할 수 있듯이 산소유량이 증가 할수록 7.65 Å/sec에서 4.69 Å/sec로 AZO 박막의 증착 속도는 눈에 띄게 감소하였음을 확인할 수 있다. 이는 플라즈마 내부에 음이온으로 존재하는 반응가스인 산소가 타겟 부근의 강한 음의 바이어스로부터 기판 쪽으로 가속되어 박막에 충돌하여 resputtering 현상을 일으키기 때문이다. 박막을 resputtering 시키는 산소 음이온은 10 mTorr 정도의 압력에서 200 eV의 높은 에너지로 기판까지 직선으로 도달하는 것으로 알려져 있다. 이러한 효과로 산소 함량이 증가함에 따라 증착 속도가 감소한다. 반면에 증착 압력은 높아질수록 6.76 Å/sec에서 8.17 Å/sec

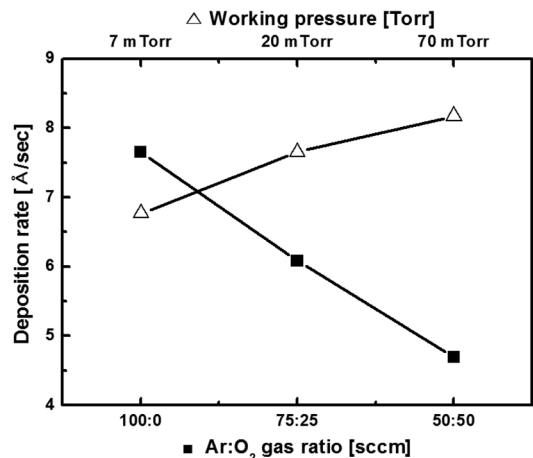


Fig. 2. Deposition rate of sputtered AZO films with different Working pressure and oxygen contents.

로 증착 속도가 증가한다. 이처럼 RF 파워에 의한 증착 속도가 증가하는 것은 빠른 박막 형성과정으로 단일 주상구조 형태의 결정 성장 가능성이 높아 배향성이 좋을 것으로 생각된다.

유리기판 위에 증착된 AZO 박막의 결정성은 XRD(Ni filtered $CuK\alpha$, $\lambda=1.54056\text{\AA}$)에 의해 분석되었다. 증착 조건에 상관없이 모두 34.4 부근에서 AZO 박막의 (002) 피크가 관찰되어 c-축 우선 배향성과 육방 우르짜이트 결정구조로 성장되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 3 (a)는 (002) 피크의 FWHM을 나타낸다. 공정압력 변화에서는 비슷한 결정성을 나타내고 있으나, 산소의 함량이 증가할수록 0.4° 에서 0.62° 로 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 산소 유량비가 증가함에 따라 결정 내에 존재하는 산소 빈자리의 위치를 차지함으로써, 박막이 더욱 화학양론적(stoichiometric)으로

되었으나, 산소가 grain boundary에 트랩되어 박막의 결정성이 나빠진 것으로 사료된다.

Fig. 3 (b)는 증착 조건에 따른 grain의 크기를 관찰하기 위하여 Scherrer's formula식을 사용하여 XRD 결과로부터 결정립의 크기를 계산하였다[13]. 박막의 결정의 크기는 $13.41\text{nm}\sim 21.71\text{nm}$ 의 값을 나타내었다. 산소의 함량이 증가할수록 결정의 크기는 감소하였으며 산소의 함량이 가장 많은 박막에서 13.41nm 의 매우 작은 결정을 확인하였다. 이러한 작은 결정은 많은 grain boundary를 형성시킴으로 Hall의 이동에 방해요소가 되며, 이로 인해 전기적 특성이 저하될 가능성이 존재하게 된다.

Fig. 3 (c)는 AZO 박막의 표면 형상 변화를 알아보기 위해 AFM 사진으로부터 추출한 RMS roughness 값이다. 증착 조건에 따라 표면 거칠기는 최소 0.97nm 에서 최고 3.81nm 의 값을 갖는 것으로 확인되었다. 산소가 포함되지 않은 박막에서 표면이 가장 부드러웠으며, 높은 압력에서 증착한 박막이 거친 표면을 갖는 것으로 나타났다. 표면의 거칠기가 증가함에 따라 박막 표면과 결정립 경계에 산소종(oxygen species)들의 흡수가 증가하게 되며, 이로 인해 박막내의 전자가 이동하는 것을 방해하기 때문에 박막의 전기적 특성을 저하시키게 된다. 또한 거칠기가 증가하게 되면 박막내부로 입사하는 빛을 산란(scattering)시켜 광학적 특성을 나쁘게 하는 요인으로 작용한다.

Fig. 4와 Fig. 5는 증착 조건에 따른 AZO 박막의 투과도 곡선을 나타낸 것이다. UV-VIS 분광기를 사용하여 $300\sim 1000\text{nm}$ 파장 영역에서 광학적 투과율을 측정

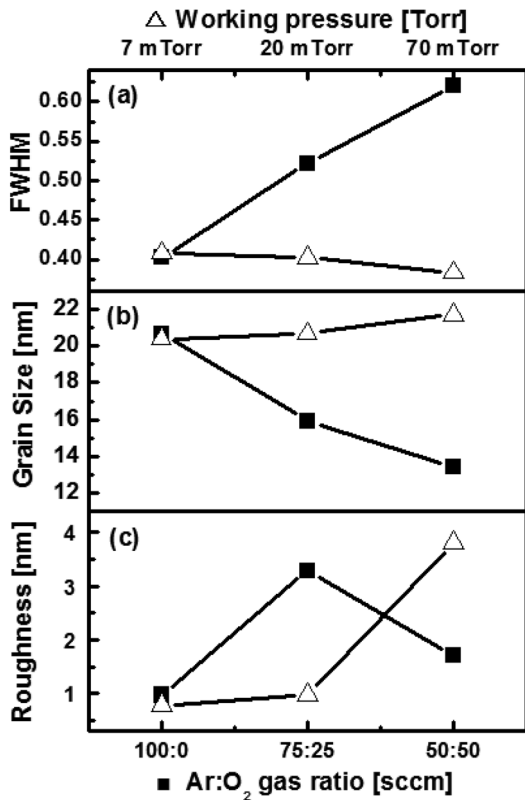


Fig. 3. Characteristic parameters of AZO films deposited on glass substrates with different Working pressure and Ar:O₂ gas ratio derived from the AFM image and XRD spectra. (a) FWHM, (b) grain size and (c) roughness. (▲ : Working pressure, ■ : Ar:O₂ gas)

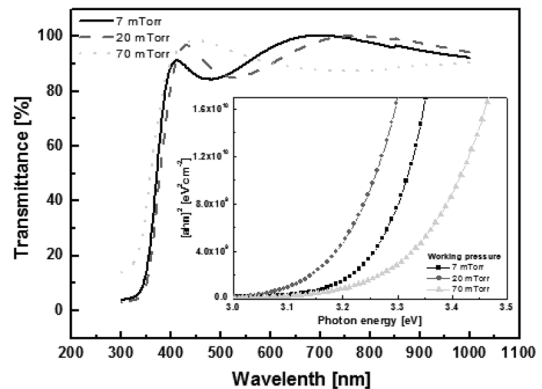


Fig. 4. Transmittance of AZO thin films as a function of the wavelengths at different Working pressure. Inset: $(\alpha h\nu)^2$ as a function of $h\nu$ for the AZO thin films.

한 것이다. 모든 박막은 가시광선 영역에서 평균 85% 이상의 투과도를 보이며, red(700 nm) 영역이 blue(450 nm) 영역에서보다 더 좋은 투과율을 나타내었다. 이때, 투과 스펙트럼에서 관측되는 진동은 박막과 기판에서 반사되는 입사 빔의 간섭현상에 의한 것이다. 이 결과로부터 에너지 밴드 갭을 구할 수 있다[14].

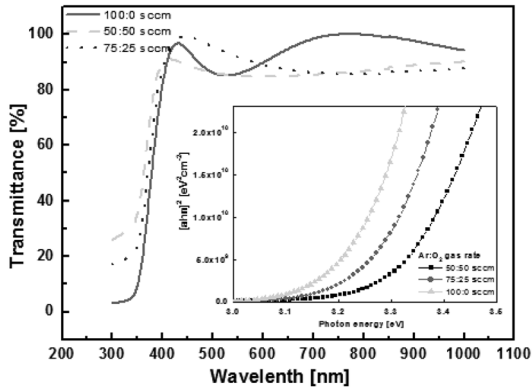


Fig. 5. Transmittance of AZO thin films as a function of the wavelengths at different Oxygen contents. Insert: $(\alpha h\nu)^2$ as a function of $h\nu$ for the AZO thin films.

Fig. 4와 Fig. 5 안에 삽입되어 있는 그림은 증착 조건에 따른 AZO 투명도체의 밴드갭을 계산하기 위한 $(\alpha h\nu)^2$ 대 광자에너지($h\nu$)의 그래프를 나타낸 것이다. 증착 조건에 따라 에너지 밴드 갭은 3.18에서 3.3 eV로 넓어지는 것을 확인할 수 있었다. AZO박막의 증착 압력이 높아짐에 따라 캐리어 농도의 증가로 인해 전도 대의 가장 낮은 state를 방해하여 전도대내에 Fermi level이 증가가 밴드갭 에너지의 확장을 초래한다는 Burstein-Moss 효과와 잘 일치한다[15,16].

증착된 AZO 박막이 증착 압력에 따른 박막의 전기적 특성을 평가하기 위해 상온에서 hall 측정을 실시하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 산소의 유량이 포함되어 있는 박막에서는 모두 완전한 산화물에 가까운 화학양론적 조성으로 면 저항이 $10^6 \Omega/\square$ 이상인 부도체이다. 즉, 챔버 내부의 산소 함량이 높아 박막의 표면을 연속적으로 산화상태로 유지한다. 따라서 sputter된 입자와 반응성 plasma간에 더 이상의 화학반응은 생기지 않는다. 이러한 화학양론적인 AZO 박막은 광흡수율이 적고, 전기전도도가 낮은 특성을 지닌다.

증착 압력이 증가함에 따라 전하의 농도는 증가하며, 전하의 농도 증가는 전기비저항을 감소시키는 원인으로 작용한다. 이러한 현상은 박막 내에 도핑농도가 임

계치인 Mott critical density를 넘게 되면 전자와 전자의 산란 및 전자와 결합과의 산란으로 인한 전자의 농도감소로 인해 박막의 전기적 특성이 저하되는 것으로 설명할 수 있다.

Table 1. Electrical parameters of AZO films

Working pressure	Resistivity [$10^{-2} \Omega\text{cm}$]	Mobility [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$]	Carrier concentration
7mTorr	1.98	4.02	$7.83 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$
20mTorr	4.16	3.33	$4.50 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$
70mTorr	1.59	4.35	$10.1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$

증착 압력이 7 mTorr 박막의 전기비저항과 전하의 농도는 각각 $1.98 \times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$ 와 $7.83 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 으로 각각 측정되었으며, 증착 압력이 70mTorr인 경우 전기비저항이 $1.59 \times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$ 로 낮아졌고, 전하의 농도가 $10.1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 으로 증가하였다. 전하농도의 증가와 더불어 전하이동도의 증가($4.02 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 에서 $4.35 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)도 측정되었으나 그 증가 폭은 크지 않다.

소재의 결정학적 특성이 유사한 경우 전기비저항에 영향을 주는 인자는 전하의 농도와 이동도인데, 본 연구의 경우 이동도의 변화폭이 크지 않으므로 개선된 전기적 특성은 주로 전하의 농도 증가에 의한 것임을 알 수 있다.

4. 결 론

이 본 연구에서는 RF magnetron sputtering을 이용하여 AZO 박막을 제작 후 특성을 조사하였다. 유리기판 위에 증착된 AZO 박막은 산소 유량이 없는 박막에서 가장 우수한 (002) 배향성을 보였으며, 이때의 FWHM 값은 0.4° 로 다른 조건에 비해 가장 우수한 c-축 배향성을 나타내었다. 박막의 투과도는 모든 박막에서 평균 85% 이상의 투과율을 나타내었으며, 증착압력이 증가함에 따라 밴드 갭이 넓어지는 Burstein-Moss 효과가 관찰되었다. 박막의 전기적 특성으로 상온에서 hall 측정을 한 결과 산소가 포함된 박막은 모두 완전한 산화물에 가까운 화학양론적 조성으로 부도체 특성을 보였다. 반면 증착 압력을 증가함에 따라 전하의 농도는 증가하며, 전기비저항을 감소하는 경향을 확인하였다. 증착 압력이 70 mTorr인 경우 전기비저항이 $1.59 \times 10^{-2} \Omega\cdot\text{cm}$ 로 가장 낮았고, 전하의 농도가 $10.1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 으로 가장 많았다. 전하농도의 증가와 더불어 전하이동도 또한 증가하여 $4.35 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 의 이동도를 획득하였다.

본 연구를 통해 AZO 박막은 증착압력과 산소함량과 같은 공정 조건에 대해서 큰 영향을 받으며 박막의 결정성에도 많은 영향을 받는다는 것을 알게 되었다. 향후 박막 공정의 개선과 후 열처리에 따른 박막의 특성 변화 등의 세밀한 연구를 통해 디스플레이 산업이나 태양전지 등의 분야에 AZO가 매우 유용하게 사용될 수 있도록 하겠다.

감사의 글

이 논문은 2010-2012학년도에 청주대학교 산업과학 연구소가 지원한 학술연구조성비(특별연구과제)에 의해 연구되었음.

참고문헌

1. Wang, Z. Y., Hu, L. Z., Zhao, J., Sun, J., Wang, Z. J. "Effect of the variation of temperature on the structural and optical properties of AZO thin films prepared on Si (1 1 1) substrates using PLD", *Vacuum*, Vol. 78, pp. 53-57, 2005.
2. Choi, B. K., Chang, D. H., Yoon, Y. S., Kang, S. J. "Optical characterization of AZO thin films deposited by Sol-gel Method", *J. Mater. Sci: Mater. Electron*, Vol. 17, pp. 1011-1015, 2006.
3. Tun, C. J., Sheu, J. K., Pong, B. J., Lee, M.L., Hsieh, C. K., Hu, C. C., Chi, G. C. "Enhanced Light Output of GaN-based Power LEDs With Transparent Al-Doped AZO Current Spreading Layer", *IEEE Photon. Technol. Lett*, Vol. 18, pp.274-276, 2006
4. Kuo, S. Y., Chen, W. C., Lai, F. I. "Effects of Doping Concentration and Annealing Temperature on Properties of Highly-oriented Al-doped AZO films", *J. Cryst. Growth*, Vol. 287, pp. 78-84, 2006.
5. Zafar, S., Ferekides, C.S., Morel, D.L. "Characterization and analysis of AZO:Al deposited by reactive magnetron sputtering", *J. Vac. Sci. Technol.* Vol. A13, No4, pp. 2177-2182, 1955.
6. Kang, T. D., Lee, H. S., Park, W. I., Yi, G. C. "Spectroscopic Ellipsometric Study of AZO and Zn_{1-x}Mg_xO Thin Films Grown on (0001) Sapphire Substrate", *J. Korean Phys. Soc*, Vol. 44, pp. 129-133, 2004.
7. Wang, M. S., Kim, E. J., Chung, J. S., Shin, E. W., Hahn, S. H., Lee, K. E., Park, C. H. "Influence of annealing Temperature on the Structural and Optical Properties of Sol-gel Prepared AZO Thin Films", *Phys. Stat. Sol. (a)*, Vol. 203, pp. 2418-2425, 2006.
8. Kim, K. H., Park, K. C., Ma, D. Y., "Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering", *J. Appl. Phys*, Vol. 81, pp. 7764-7772, 1997.
9. Zhang, Y., Du, G., Liu, B. "Effect of AZO Buffer Layer thickness on properties of AZO thin films deposited by low pressure MOCVD", *J. Cryst. Growth*, Vol. 262, pp. 456-460, 2004.
10. Kong, D. H., Choi, W. C., Shin, Y. C., Park, J. H., Kim, T. G. "Role of oxygen in green emission from AZO thin films", *J. Korean. Phys. Soc*, Vol. 48, pp. 1214-1217, 2006.
11. Bagnall, D. M., Chen, Y. F., Shen, M. Y., Zhu, Z., Goto, T., Yao, T. "Room temperature excitonic stimulated emission from ZnO epilayers grown by plasma-assisted MBE", *J. Cryst. Growth*, Vol. 184/185, pp. 605-609, 1998.
12. Fang, G. J., Li, D. J., Yao, B.-L., "Fabrication and characterization of c-axis-oriented transparent conductive nanocrystalline AZO thin films by rf magnetron sputtering", *Advanced materials and devices for sensing and imaging*, Vol. 4919, pp.405-411, 2002.
13. Cullity, B. D., *Elements of X-ray Diffractions*, Addison-Wesley, Reading, MA, pp. 102, 1978.
14. Chen, X., Guan, W., Fang, G., Zhao, X. Z. "Influence of substrate temperature and post-treatment on the properties of AZO:Al thin films prepared by pulsed laser deposition", *Appl. Surf. Sci*, Vol. 252, pp. 1561-1567, 2005.
15. Semelius, B. E., Berggren, K. F., Jin, Z. C., Hamberg, I., Granqvist, C. G. "Band gap tailoring of AZO by means of heavy Al doping", *Phys. Rev. B*, Vol. 37, pp. 10244-10248, 1988.
16. Shan F. K. and Yu Y. S., "Band Gap Energy of Pure and Al-Doped ZnO Thin Films", *J. Eur. Ceram. Soc*. 24, pp. 1869-1872, 2004.

접수일: 2010년 11월 30일, 1차심사일: 2010년 12월 7일
2차심사일: 2010년 12월 11일, 게재확정일: 2010년 12월 17일