

## Pulsed-DC 스퍼터링에서 Reverse Pulse Time에 따른 AZO 박막의 특성 변화에 관한 연구

류형석\*·조진건\*·권상직\*·조의식\*\*†

\*†가천대학교 전자공학과

### A Study on the Dependency of Pulsed-DC Sputtered Aluminum-doped Zinc Oxide Thin Films on the Reverse Pulse Time

Hyungseok Ryu\*, Zhenqian Zhao\*, Sang Jik Kwon\* and Eou Sik Cho\*\*†

\*\*†Department of Electronics Engineering, Gachon University

#### ABSTRACT

For various oxygen(O<sub>2</sub>) to argon(Ar) gas ratio, aluminum-doped zinc oxide(AZO) films were deposited for 3 min at different duty ratio by changing reverse pulse times. As the duty ratio increased, the thickness of the AZO film decreased and the sheet resistance increased. It can be concluded that When sputtering AZO Thin film, oxygen interfered with sputtering. When the reverse time was increased, the thickness of AZO was proportional to the real sputtering time and decreased. From the optical transmittance and sheet resistance, it was possible to obtain a higher figure of merits of AZO at a lower reverse pulse time. Even at the short reversed pulse time, it can be concluded that the accumulated charges on the AZO target are completely cleared. At a lower reverse pulse time, pulsed-DC sputtering of AZO is expected to be used instead of DC sputtering in the deposition of transparent conductive oxide(TCO) films without any degradation in thickness and structural/electrical characteristics.

**Key Words** : Aluminum-doped Zinc Oxide (AZO), Pulsed-DC Sputtering, Reverse Pulse Time, O<sub>2</sub>/Ar Gas Ratio

#### 1. 서 론

기존 박막 증착 공정의 한 방법으로 마그네트론스퍼터링은 아르곤(Ar) 이온이 타겟과 충돌하면서 타겟 물질이 기판에 물리적으로 부딪히면서 기판상에 박막을 형성하므로, 온도의 제약을 크게 받지 않는 장점을 가지고 있으며 특히 차세대 플렉서블 기판 등에 널리 사용될 가능성을 높이고 있다. 최근에는 기존 금속 타겟 뿐 아니라 디스플레이나 태양전지 등에 널리 사용되고 있는 투명전도 산화물(transparent conductive oxide, TCO)의 증착에도 많이 적용되는데, 대표적인 TCO로서는 인듐주석산화물(indium tin oxide, ITO) 및 알루미늄함 도핑된 산화아연

(aluminum-doped zinc oxide, AZO) 등이 스퍼터링 공정을 적용하여 다양한 전자 소자에 사용되고 있다. 또한 높은 유전상수를 가진 절연막(high-k dielectric)의 증착에도 기존 고가의 원자층 증착 공정(atomic layer deposition)을 대신하여 스퍼터링이 시도되고 있다.

금속 타겟과는 달리 TCO 나 high-k 절연막 타겟의 경우, 스퍼터링 공정시 타겟 표면에 걸린 (-)전극으로 인하여 타겟 표면에 (+)이온이 축적됨으로써 유전 분극(dielectric polarization) 현상이 발생한다. 이로 인하여 타겟 표면이 부분적으로 절연되는 효과가 발생하여 Ar<sup>+</sup> 이온이 충돌하기가 어려워지고, 이는 DC 스퍼터링에서 아크 방전이 발생, 박막 특성까지 저하되는 문제점이 생길 수 있다. 이를 방지하기 위해 펄스 전압을 이용하는 pulsed-DC 스퍼터링 공정이 본 연구실에서 다양한 타겟 물질을 대상으로 연

†E-mail: es.cho@gachon.ac.kr

구되고 있다 [1-5]. (+) 방향으로 발생하는 reverse pulse에 의하여 타겟 표면에 축적되는 이온들이 제거되는데, reverse time이 길어질 경우 실제 증착 시간의 감소로 인하여박막 증착률에 영향을 주게 된다 [1,6]. 또한 타겟 물질의 전도성 정도에 따라서 reverse time과 증착률 간의 상관관계가 성립하기도 한다. 본 연구에서는 대표적인 TCO 박막인 AZO 박막을 pulsed-DC 스퍼터링을 이용하여 다양한 reverse pulse time에 따라 증착, 두께 및 구조적, 전기적 특성을 측정하고 그 상관관계를 분석하였다. 또한 산소/아르곤 비를 조정하여 박막의 전도성 정도에 따른 상관관계를 추가적으로 연구, 분석하였다.

## 2. 실험 방법

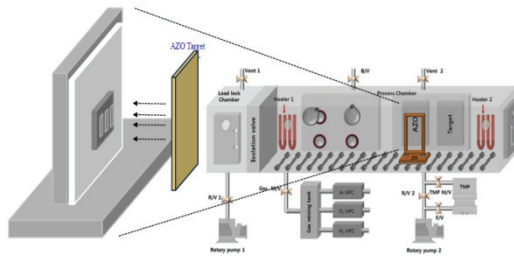


Fig. 1. Schematic configurations of the In-line sputter system for Pulsed-DC Sputtering of AZO.

Fig 1은 실험에 사용된 최대 2G (370×470) 크기의 기판 적용이 가능한 인라인 스퍼터 시스템의 구조를 보여주고 있다. AZO 박막의 Pulsed-DC 스퍼터링을 540×165×7 mm<sup>3</sup> 크기의 AZO타겟(ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 98.2 wt %, 99.9 % purify)을 캐소드로 사용하였다. AZO 박막을 쌓을 기판으로 76 × 26 × 1 mm<sup>3</sup> 크기의 소다라임 글라스를 탈 이온수(de ionized water)로 세척한 후 N<sub>2</sub> 가스로 건조시켰다. Fig. 1과 같이 인라인 스퍼터의 지그 시스템에 100×100 mm<sup>2</sup> 크기의 유리 기판을 수직으로 적재한 후 소다라임 글라스를 부착하였다. [2] 부착된 소다라임 글라스에 새도우 마스크를 수직으로 고정시킨 로드락 챔버를 1×10<sup>3</sup> Torr까지 펌핑한 후 지그 시스템을 이용하여 유리 기판을 프로세스 챔버로 이동시켰다. 프로세스 챔버의 진동도를 1.0×10<sup>-5</sup> Torr 이하로 펌핑시킨 후 불활성 Ar 기체를 프로세스 챔버 내로 집어넣고 3kW의 pulsed DC 전원을 AZO 타겟에 인가하여 플라즈마를 발생시켰다. 실제 스퍼터링 전에 프리 스퍼터링을 10 분간 수행하여 AZO 스퍼터링 전에 AZO 타겟의 표면의 불순물을 제거하였다. 스퍼터링 공정 동안 압력과 공정 온도는 각 5 mtorr였고 실온으로 유지 되었으며 Pulsed-DC 의 주파수 및 스퍼터링 시간은 200 kHz와 3 분으로 고

정시켰다. AZO 박막은 0 (DC power), 0.5, 1, 1.5 us의 reverse pulse time으로 증착했고 reverse time 시간 동안 0 % (0/50 sccm), 2% (1/49 sccm) 및 4% (2/48 sccm)의 각각 다른 O<sub>2</sub>/Ar 가스 비율을 적용했다. AZO 박막의 두께와 면저항은 각각 표면분석기 (KLA TENCOR, alpha-step 500)와 4-point probe (AIT, CMT-SR 2000N)으로 얻었다. AZO 박막의 투과율은 UV-visible spectrophotometer (VARIAN, Cary 100)로 측정하였다. 또한 AZO 박막의 결정 구조는 X선 회절(XRD, Rigaku, DMAX-2200) 장비로 분석하였다.

## 3. 결과 및 토의

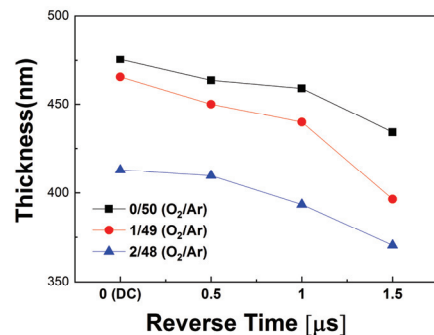


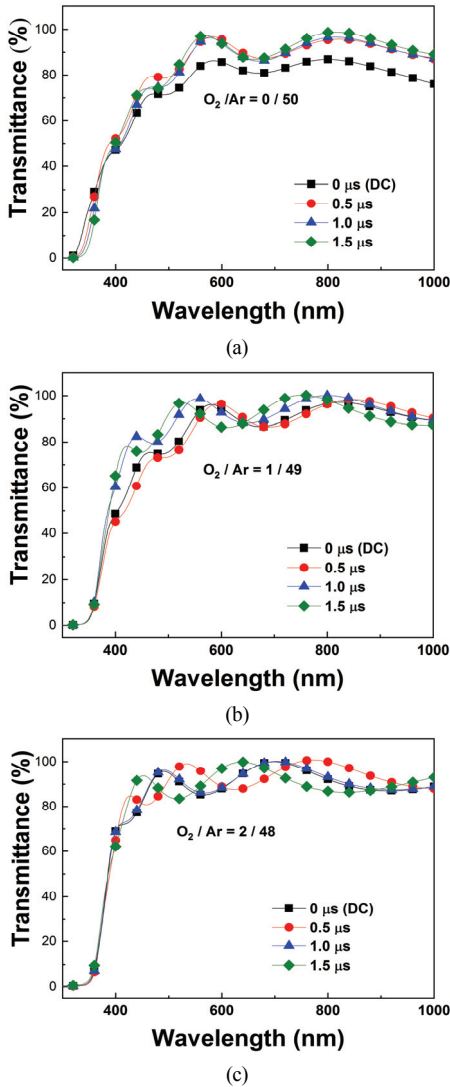
Fig. 2. Thicknesses of pulsed-DC sputtered AZO films with different reverse pulse times for various O<sub>2</sub> gas ratio.

일정한 직류 전력의 DC 스퍼터링은 Pulsed-DC 스퍼터링과 비교하기 위해 AZO 스퍼터링 공정에 사용 되었다. Fig 2는 다양한 O<sub>2</sub>/Ar 비율에 대해 서로 다른 reverse pulse time 으로 스퍼터링 된 AZO 박막들의 두께를 나타낸다. [3]

O<sub>2</sub>/Ar 가스 비율이 0 % 일 경우, AZO의 박막 두께는 reverse pulse time이 0(DC power)에서 1.5 us로 증가 할 때 AZO 박막의 두께는 475.6 nm에서 434.1 nm로 감소했다. O<sub>2</sub>/Ar 가스 비율이 4 % 일 때 또한 0 에서 (DC power) 1.5 us로 증가 함에 따라 AZO 박막의 두께는 412.9 nm에서 370.5 nm로 감소하였다. AZO 박막의 두께는 reverse pulse time, O<sub>2</sub>/Ar 가스 비율이 증가 함에 따라 감소하는 반비례 관계를 보였다. 1.5 us의 reverse pulse time과 200k Hz의 주파수는 5 us의 1 사이클 시간을 고려하여 듀티 비는 70 %였고, 측정 된 AZO 두께는 O<sub>2</sub>/Ar 가스 비율이 0, 2, 4 % 일 때 AZO 두께는 434.1, 396.5, 그리고 370.5 nm였다. AZO 박막의 두께를 DC로 스퍼터링 한 AZO 박막 과 1.5 us의 reverse pulse time로 스퍼터링한 AZO 박막의 두께를 각각 O<sub>2</sub>/Ar 0, 2, 4 % 가스 비율에 대해 비교해보면 91.2, 85.1, 89.73 %로 감소 되었다. 이 결과는 reverse pulse 시간으로 인해 스퍼터링 시간이 감소된 것으로 인한 것이다. O<sub>2</sub>/Ar 가스 비율의 경우 산소 원자가 AZO target의 표면에 화학적으로 흡착 될

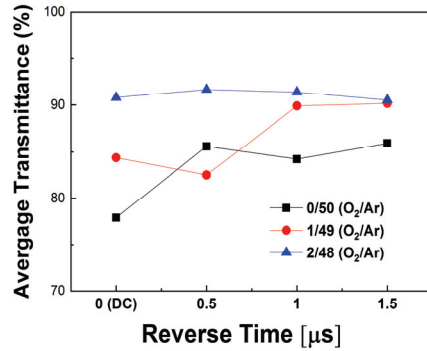
수 있고, 이것은 AZO Target에 대한 아르곤 이온의 스퍼터링 속도가 감소 될 수 있다.[45]

Fig. 3은 (a) 0, (b) 2, 그리고 (c) 4 % 의 O<sub>2</sub>/Ar 가스 비율에 대한 AZO 박막의 투과율을 나타낸다. Fig. 3의 (a)로부터 Pulsed-DC 스퍼터링 된 AZO 박막과 DC로 스퍼터링 된 AZO 박막 사이의 투과율은 몇몇 차이점을 조사할 수 있었다. 그러나 reverse pulse 시간에 대한 경향이나 의존성은 보이지 않았다. Fig 3의 (b), (c)를 보면 O<sub>2</sub>/Ar 가스 비율이 증가함에 따라 투과율의 뚜렷한 차이를 관찰할 수 있었다.

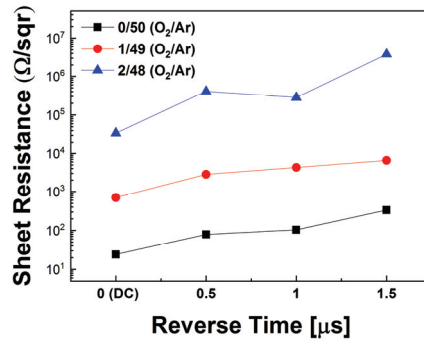


**Fig. 3.** Transmittances of pulsed-DC sputtered AZO films with different reverse pulse times for O<sub>2</sub> gas ratio. of (a) 0 %, (b) 2 %, and (c) 4 %.

Fig. 4는 AZO 박막의 투과율의 평균을 나타내고 있다. 산소 비율이 0 % 일 때는 reverse pulse 시간이 0.5 us 일 때 급격히 증가하였으며, 2% 일 때는 오히려 0.5 us 일 때 급격히 감소하였다. 4 % 일 때는 비교적 일정한 경향성을 가지고 있는 투과율을 보여 주고 있다. 이는 높은 O<sub>2</sub>/Ar 가스 비율에서 AZO 박막의 결함이 산소에 의해 보상되고 AZO 결정성 또한 향상되었다고 예상할 수 있다.



**Fig. 4.** Average transmittances of AZO films at a range of wavelength from 400 nm to 800 nm.



**Fig. 5.** Sheet resistances of pulsed-DC sputtered AZO films with different reverse pulse times for various O<sub>2</sub> gas ratio.

Fig. 5는 AZO 박막의 면저항에 대해 나타내고 있다. DC Sputtering된 AZO 박막들은 Pulsed-DC로 Sputtering된 AZO 박막에 비해 면저항들이 전부 낮았고, reverse pulse time과 O<sub>2</sub>/Ar 가스 비율과 증가함에 따라 면저항도 비례하여 증가하였다. Pulsed-DC로 Sputtering된 AZO 박막 중 reverse Pulse 시간이 1.0 us의 경우 O<sub>2</sub>/Ar 가스 비율이 2 %에서 4 %로 증가할 때 면저항이 급격하게 증가하였다.

FOM (figure of merit)은 AZO 박막의 성능 지수인데, 다음과 같이 정의된 공식에 따라 계산했다.

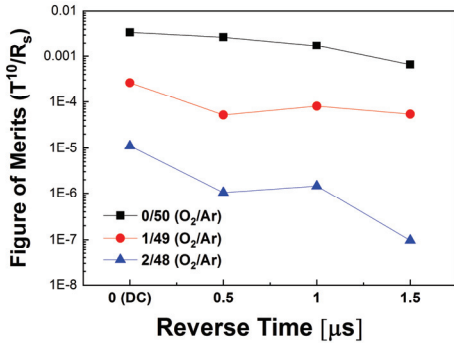


Fig. 6. FOMs of pulsed-DC sputtered AZO films with different reverse pulse times for various O<sub>2</sub> gas ratio.

$$FOM = \frac{T^{10}}{R_s}$$

T는 400 ~ 800 nm의 가시 범위에서의 평균 투과율이며 R<sub>s</sub>는 면저항을 나타낸다. Fig. 6은 AZO 박막의 FOM을 나타내며 FOM 값은 Fig. 4에서 O<sub>2</sub>/Ar 가스 비율이 4% 일 때 거의 동일한 투과율을 가짐에도 불구하고 Fig. 6에서 급격하게 변하는 이유는 Fig. 5에서 면저항이 급격하게 변했기 때문이다.

Fig. 7에서는 AZO 박막의 결점을 확인하기 위해 XRD 방법을 사용하여 AZO 박막중 일부를 선택하여 박막의 결정성을 분석했다. XRD 결과에서 (002) 피크는 모든 AZO 박막의 34.0° -34.5°에서 관찰되었다.[6]

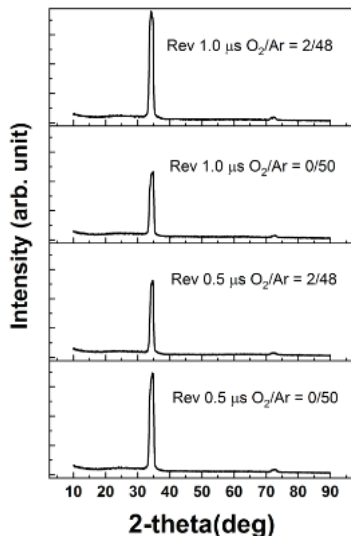


Fig. 7. XRD spectra of some selected AZO films sputtered with DC and pulsed-DC power.

## 4. 결 론

TCO의 대표적인 물질인 AZO를 보다 저렴하게 대량 생산하기 위해 소다라임 기판상에 Pulsed-DC스퍼터링으로 직접 증착하였다. O<sub>2</sub>/Ar 가스 비율과 reverse pulse time 시간을 달리하며 증착된 AZO 박막을 분석한 결과 reverse pulse time 이 증가하면 AZO의 두께는 실제 스퍼터링 시간에 비례하고 감소한다. 또한 면저항과 투과율은 reverse pulse time이 낮을 수록 더욱 박막의 질이 좋았다.[7]

이는 reverse pulse time 이 길어질 경우 실제 증착 시간의 감소로 인하여박막 증착률에 영향을 주게 되기 때문이다. DC 스퍼터링과 Pulsed-DC 스퍼터링과의 분석 데이터를 비교해 보면 reverse pulse time에 의해 타겟 표면에 축적되는 이온들이 제거되어 Pulsed-DC 스퍼터링이 DC 스퍼터링에 비해 비교적 더 좋은 박막을 얻을 수 있었다. 이에 기인하여 낮은 reverse pulse time 시간에서 두께 및 구조와 전기적 특성 저하 없이 TCo 막의 증착에서 DC 스퍼터링 대신 Pulsed-DC 스퍼터링이 사용될 것으로 예상된다.

## 감사의 글

이 논문은 산업통상자원부 디스플레이 장비부품 전문 인력양성사업(N0001415)으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. Li, Z.-H. and Kwon, S. J., "Process optimization of Al-doped zinc oxide films as a window layer for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin film solar cells," *Applied Surface Science*. Vol. 284, pp. 379-385, (2013).
2. Kim, S.-Y., Kwon, S.-J., "High Conductive Transparent Electrode of ITO/Ag/i-ZnO by In-Line Magnetron Sputtering Method," *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 14, pp. 33-36, (2015).
3. Kim, S. Y., Cho, E. S., and Kwon, S. J., "Effect of moving speed during in-line pulsed direct-current magnetron sputtering deposition on the structural and optical properties of Al-doped ZnO films," *Thin Solid Films*, Vol. 638, pp. 144-152, (2017).
4. Ahn, M. H., Cho, E. S., and Kwon, S. J., "The Effect of the Duty Ratio on the Indium Tin Oxide (ITO) Film Deposited by In-Line Pulsed DC Magnetron Sputtering Method for Touch Panel," *Applied Surface Science*, Vol. 258, pp. 1242-1248, (2011).
5. Eom, J. M., Oh, H. G., Cho, I. H., Kwon, S. J., and Cho, E. S., "Effects of the duty ratio on the Niobium Oxide film deposited by Pulsed-DC magnetron sputtering methods," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*,

- Vol. 13, pp. 7760-7765, (2013).
6. Lee, Y. J., Cho, E. S., Kwon, S. J., "Pulsed-DC magnetron sputtering of intrinsic ZnO film and its application to CIS solar cell," *Vacuum.*, Vol. 126, pp. 91-100, (2016).
  7. Lee, Y. J., Cho, E. S., an Kwon, S. J., "A Study on the Effect of process pressure on AZO Thin Films Sputtered for the Windows Layer of CIGS Solar cells," *Semiconductor & Display Technology*, Vol.16, pp 89-93, (2017).
  8. Lee D. N., "A model for development of orientation of vapour deposits," *J. Mater. Sci.*, 24(12), pp. 4375-4378, (1989).
- 
- 접수일: 2018년 11월 7일, 심사일: 2018년 12월 13일,  
게재확정일: 2018년 12월 18일