

라디오파 마그네트론 스퍼터링으로 증착된 AZO 박막의 특성에 대한 급속 열처리 효과

조신호*

신라대학교 공과대학 전자재료공학과, 부산 617-736

(2009년 8월 3일 받음, 2009년 9월 2일 수정, 2009년 9월 2일 확정)

라디오파 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 사파이어 기판 위에 Al 도핑된 ZnO (AZO) 박막을 성장시킨 후에 온도 범위 600-900°C에서 급속 열처리를 수행하였다. 박막의 결정 구조와 표면 형상은 각각 X-선 회절법과 주사전자현미경으로 조사하였다. 급속 열처리 온도가 증가함에 따라 박막의 결정성은 향상되었고, 평균 50 nm의 크기를 갖는 육각형 형태의 결정 입자가 관측되었다. 증착된 모든 박막은 파장 영역 400-1100 nm에서 92%의 평균 투과율을 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 박막의 밴드갭 에너지는 감소하였고, 광여기 발광 신호의 경우에 자외선 발광 신호의 세기가 감소하면서 400 nm에 중심을 둔 보라색 발광 신호가 주된 피크를 형성하였다. 박막의 전기적 특성은 열처리 온도에 현저한 의존성을 보였다.

주제어 : 알루미늄 도핑된 ZnO, 라디오파 마그네트론 스퍼터링, 박막, 밴드갭

I. 서 론

최근에 태양 전지와 평면 디스플레이의 투명 전극으로 개발하기 위하여 넓은 밴드갭 에너지를 갖는 반도체에 대한 연구가 상당한 관심을 끌고 있다 [1-2]. ZnO는 육각형 우르짜이트 (hexagonal wurtzite) 구조를 갖고, 상온에서 3.37 eV의 밴드갭 에너지를 갖는 n형 반도체로 알려져 있다 [3]. 불순물이 도핑되지 않은 순수한 ZnO 박막의 경우에 투과율은 가시광 영역에서 높으나, 전기 전도도의 값이 상당히 낮아서 그 응용성에 제한을 받고 있다. 이러한 문제점을 해결하고자 Al이 도핑된 ZnO (AZO)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, AZO 박막은 가시광 영역에서 높은 투과율과 전기 전도성을 나타내고, 우수한 화학 및 역학적 안정성 때문에 종래에 반도체 소자의 투명 전도막으로 사용되어 왔던 ITO ($In_{1-x}Sn_xO_3$) 물질과 광범위한 제조 영역에서 선개발자에 의하여 다수의 특허가 부가되어 있는 GaN 물질을 대체할 수 있는 물질로 각광받고 있다.

일반적으로 ZnO 박막의 전기 전도성은 격자 틈새 (interstitial)에 위치하는 Zn 원자와 산소 빈자리 (vacancy)와 같은 고유한 결함 (defects)과 밀접한 관계가 있음이 알려져 있다 [4]. 높은 투과율과 전기 전도도의 값을 갖는

AZO 박막을 성장시키기 위하여 다양한 증착 방법과 증착 조건들이 제시되고 있다 [5-7]. 많은 연구자들은 증착 방법으로 저온 성장이 가능하고 고품질의 박막 성장이 가능한 라디오파와 직류 마그네트론 스퍼터링 증착 방법을 사용해 왔다. 이 경우에, 전기 전도도를 향상시키기 위하여 B, Al, Ga, In과 같은 3가의 원자를 도핑하여 2가의 Zn 양이온을 치환하거나 혹은 F, Cl, I와 같은 -1가의 원자를 도핑하여 -2가의 산소 음이온을 치환함으로써 박막의 전기 전도도를 증가시키는 방법을 개발하고 있다. 즉 적합한 양이온 혹은 음이온의 불순물을 ZnO에 도핑함으로써 전기 전도도와 투과율을 향상시킬 수 있다.

또한, 박막 증착 과정에서 제어 가능한 여러 성장 조건들, 즉 스퍼터링 가스의 압력, 증착 온도, rf (radio-frequency, 13.56 MHz) 파워의 세기, 박막 성장 후 열처리 온도와 열처리 방법, 열처리시 사용하는 분위기 가스의 종류, 기판과 박막 사이의 버퍼층 형성과 같은 증착 변수의 제어는 AZO 박막의 전기 및 광학적 특성을 최적화하기 위해서 매우 중요하다. 특히, 열처리 기술은 증착된 박막에서 결함과 내부 응력을 제거하고 반도체에 주입된 불순물을 활성화시켜 박막의 특성을 증진시키기 위해 많이 사용되고 있는 도구이다. 적절한 열처리 온도와 시간의 선택은 증착

* [전자우편] scho@silla.ac.kr

된 박막의 결합, 불순물, 응력에 상당한 영향을 미쳐서 박막의 전기 전도성, 광여기 발광 (photoluminescence: PL) 피크 에너지와 전하 운반자의 재결합 시간을 제어하는 방법을 제공할 수 있다. Chen 등 [8]은 통상적으로 스퍼터링 가스로 사용하는 아르곤 가스 이외에 수소 가스를 추가적으로 공급하여 유리 기판 위에 AZO 박막을 성장시켜 전기 비저항 값이 $4.25 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 정도로 매우 작은 값을 얻는데 성공하였음을 보고하였다. 박이섭 등 [9]은 dc 마그네트론 스퍼터링을 사용하여 AZO 박막을 성장시켰으며, 기판 온도가 증가함에 따라 AZO 박막의 비저항 값이 감소함을 관측하였다. 이 현상은 기판 온도가 증가함에 따라 박막의 결정성이 증가하며, 이 결과로 불순물 Al^{+3} 이 전기적으로 활성화되어 Zn^{+2} 자리를 치환 점유함으로써 전하 운반자의 밀도가 증가하였다고 제시하였다.

본 실험은 rf 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 사파이어 기판 위에 AZO 박막을 성장시킨 다음에, 증착 변수로 후열처리 방식의 급속 열처리를 사용하여 서로 다른 온도에서 열처리를 수행하였다. 이때 급속 열처리 온도가 AZO 박막의 구조, 표면, 광학, 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

II. 실험 방법

AZO 박막은 rf 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하여 증착 온도 300°C 에서 사파이어 (0001) 기판 상부에 성장시켰다. 크기 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 로 미리 잘라 준비한 사파이어 기판을 아세톤, 메탄올, 증류수의 순서대로 각각 10분 동안 초음파 세척을 수행하였고, 그 이후에 질소 가스로 습기를 제거하고 시편 고정대에 장착하여 스퍼터링 챔버로 장입하였다. 스퍼터링 타겟으로는 상업적으로 이용 가능한 직경 2", 두께 0.25"를 갖는 Al_2O_3 (2 wt.%)가 도핑된 ZnO (순도: 99.99%)를 사용하였으며, 타겟과 기판 사이의 간격은 8 cm로 고정하였다. 챔버의 초기 진공도는 로타리 펌프와 터보 펌프를 사용하여 $4 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 이하로 배기하였으며, 증착시 기판의 온도는 시편 고정대 뒤에 장착되어 있는 할로겐 램프를 사용하여 300°C 로 유지하였고, 스퍼터링 가스 투입 후에 챔버의 진공도는 $3.0 \times 10^{-2} \text{ Torr}$ 로 고정하였다. 균일한 박막을 성장하기 위하여 시편 고정대를 모터를 사용하여 10 rpm의 속도로 회전시켰고, 먼저 30분 동안 예

비 스퍼터링을 수행하여 타겟 표면의 이물질을 제거한 다음에 AZO 박막 증착을 위한 본 스퍼터링을 수행하였다. 증착이 끝난 다음에, 질소 분위기에서 온도 영역 $600\text{--}900^\circ\text{C}$ 에서 열처리를 수행하여 급속 열처리가 AZO 박막의 표면 형상, 결정성, 투과율, 밴드갭 에너지와 전기적 특성에 미치는 효과를 조사하였다.

증착된 박막의 표면 형상은 주사전자현미경 (scanning electron microscopy: SEM)을 사용하여 조사하였으며, 박막의 결정 구조는 파장 0.154 nm를 갖는 $\text{Cu-K}\alpha$ 복사선을 사용하여 X-선 회절법 (X-ray diffraction: XRD)으로 관측하였다. 박막의 두께는 표면 측정기 (Dektak 3030 Surface Profiler)를 사용하여 측정하였는데, 모든 시편의 두께는 약 400 nm 이었으며, AZO 박막의 흡수율은 자외선-가시광 분광계 (UV-VIS spectrophotometer)를 사용하여 파장 300–1100 nm 범위에서 측정하였다. 이 측정 결과를 사용하여 광학 투과율과 밴드갭 에너지를 계산하였으며, 박막의 전하 운반자 농도, 홀 이동도와 비저항 값은 van der Pauw 방법을 이용하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 사파이어 기판 위에 성장된 AZO 박막을 1분 동안에 서로 다른 온도 0°C , 600°C , 700°C , 800°C , 900°C 에서 급속 열처리를 수행한 다음에 측정된 XRD 결과를 나타낸 것이다. 모든 AZO 박막의 경우에 세 종류의 피크가 관측되었다. 34.4° 와 72.5° 의 피크는 각각 AZO (002)와 (004)면에서 발생된 회절 패턴이고, 41.8° 의 피크는 Al_2O_3

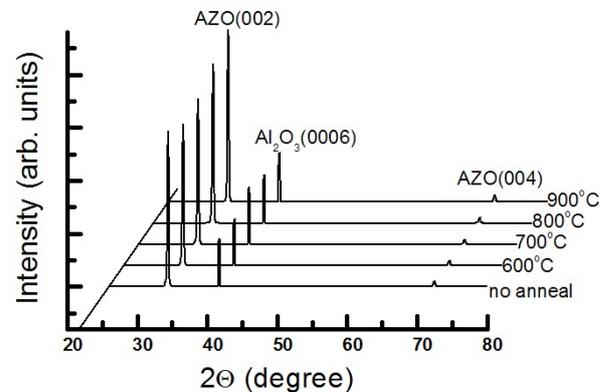


Figure 1. XRD patterns of AZO thin films annealed at various RTA temperatures.

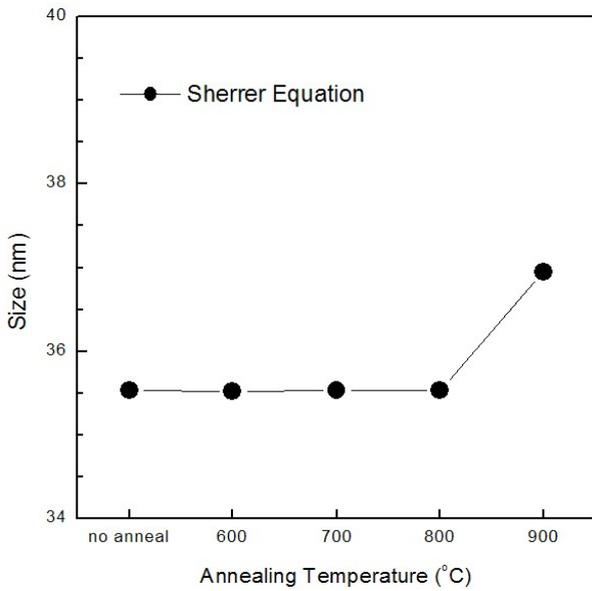


Figure 2. The size of crystalline grains as a function of RTA temperature by using Scherrer's formula.

(0006) 면에서 생겨난 회절 피크를 나타낸다. 이 결과로부터 AZO 박막이 기판에 수직인 c -축을 따라 우선 배향되며, 불순물이 도핑되지 않은 ZnO 박막의 회절 피크와 동일하여 육방 우르짜이트 구조임을 알 수 있었다 [10]. 열처리 온도가 증가함에 따라 (002)면 회절 피크의 세기가 약간씩 증가하였고 반치폭은 감소하였다. 이것은 열처리 온도가 증가함에 따라 c -축 방향으로 결정성이 향상됨을 의미한다. 900°C에서 급속 열처리된 AZO 박막의 경우에 반치폭은 0.25°이었다. 이 결과는 스퍼터링 성장시 증착 온도가 증가함에 따라 (002)면 회절 피크의 세기가 증가하는 결과와 함께, 결정성 향상을 위한 새로운 증착 변수를 제공한다 [11].

Fig. 2는 증착된 결정 입자의 크기를 계산하기 위하여 서로 다른 온도에서 급속 열처리된 AZO 박막에서 측정된 XRD 데이터를 Scherrer의 식 [12], $d [nm] = c \lambda / B \cos \theta$ 에 대입하여 계산한 결정 입자의 크기 d 를 나타낸 것이다. 여기서 B 는 XRD 신호의 반치폭 (단위: 라디안), λ 는 X-선의 파장 (0.154 nm), θ 는 Bragg 회절각, c 는 상수 ($c=1$) 값이다. 온도 영역 0-800°C에서 급속 열처리된 AZO 박막에서 결정 입자의 크기는 35.5 nm로 일정하였고, 900°C에서 열처리된 박막의 경우에 결정 입자의 크기는 37.0 nm로 계산되었는데, 결정 입자의 크기는 열처리 온도 분포에 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

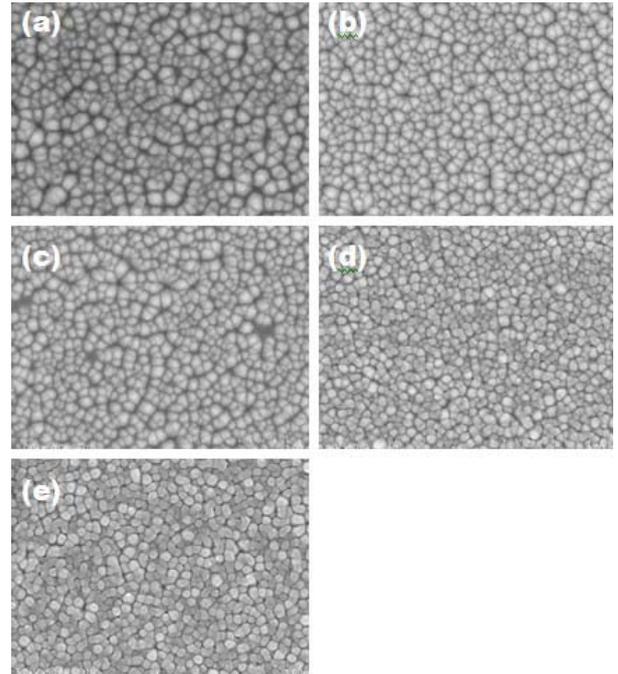


Figure 3. Surface SEM images of AZO thin films annealed at RTA temperatures of (a) 0°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 800°C, and (e) 900°C.

Fig. 3은 서로 다른 온도에서 급속 열처리된 AZO 박막의 표면을 SEM으로 촬영한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 3(a)에서 보듯이, 급속 열처리 작업을 수행하지 않은 AZO 박막의 경우에 평균 60 nm의 크기 분포를 갖는 육각형 형태의 결정 입자들이 사파이어 기판 위에 성장되어 있음을 관측할 수 있다. 600°C에서 열처리된 박막의 경우에 결정 입자의 크기는 열처리를 하지 않은 시편과 비교하여 상대적으로 작아지면서 입자들 사이의 공극이 메워짐을 볼 수 있다. 열처리 온도가 점점 증가함에 따라 결정 입자의 밀도가 증가하면서 더욱 선명한 모서리를 갖고 평균 50 nm의 크기를 갖는 육각형 형태의 결정 입자들이 형성되었다 [Fig. 3(b)~Fig. 3(e) 참조].

Fig. 4는 자외선-가시광 분광계를 사용하여 서로 다른 온도에서 열처리된 AZO 박막에서 측정된 광학 흡수율 (absorbance) 스펙트럼을 나타낸 것이다. 온도 600°C에서 열처리된 박막의 경우에 엑시톤 피크는 374 nm에서 관측되었고, 900°C에서 열처리된 박막의 엑시톤 피크는 파장 384 nm에서 나타났다. 한편, 광학 흡수율 A 과 투과율 T (%) 사이의 관계식, $T^{10} = 1 - A$ 을 사용하여 투과율 값을 결정하였으며, 이 결과를 Fig. 4에 삽입하여 나타내었다.

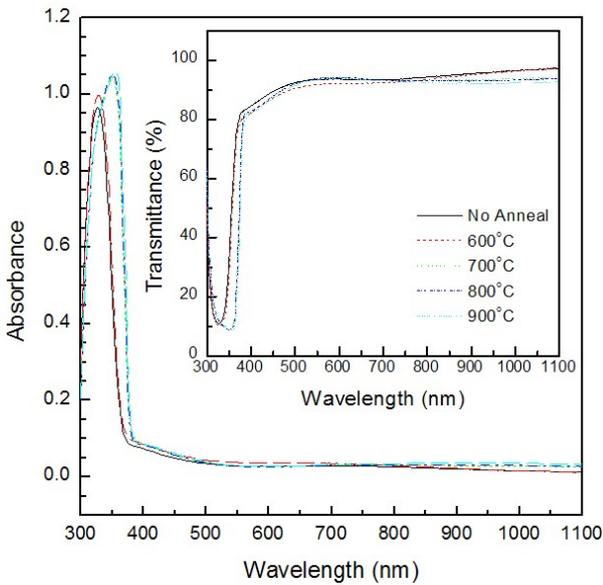


Figure 4. Optical absorbance spectra of AZO thin films prepared at various RTA temperatures. The inset indicates the transmittance spectra measured as a function of wavelength.

모든 증착된 박막은 파장 영역 400–1100 nm에서 92%의 평균 투과율을 보였다.

AZO 박막의 광학 밴드갭 에너지는 Tauc 모델 [13], $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ 을 사용하여 높은 흡수 영역에서 결정하였다. 여기서 A 는 반도체 물질과 관련되는 상수이며,

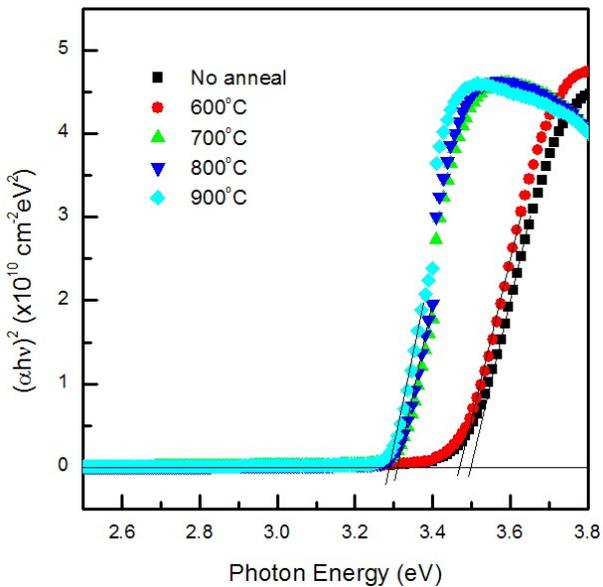


Figure 5. Plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs photon energy $h\nu$ for the AZO thin films annealed at various RTA temperatures.

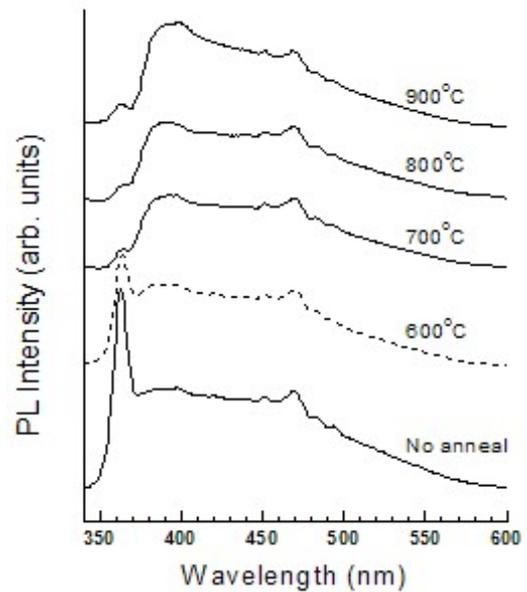


Figure 6. PL spectra of AZO thin films annealed at various RTA temperatures.

h 는 Planck 상수, $h\nu$ 는 입사 광자의 에너지, E_g 는 광학 밴드갭 에너지를 나타낸다. Fig. 5는 x 축을 입사 광자 에너지 $h\nu$, y 축을 $(\alpha h\nu)^2$ 의 값으로 선택하여 측정된 데이터를 표시한 것이다. 통상적인 방법으로 광학 밴드갭 에너지 E_g 값은 Fig. 5에서 급격히 증가하는 흡수단 영역의 데이터 값을 가장 잘 맞추는 선을 광자 에너지 $h\nu$ 를 나타내는 x 축으로 그어서 x 축과 만나는 점으로 결정한다. 사파이어 기판 위에 AZO 박막을 증착한 후에 열처리를 하지 않은 시편의 경우에 밴드갭 에너지는 3.50 eV 이었다. 열처리 온도가 각각 600°C, 700°C, 800°C, 900°C로 증가함에 따라 밴드갭 에너지는 3.47, 3.31, 3.31, 3.29 eV으로 감소하였다. 이 결과를 Fig. 7과 관련지으면, 열처리 온도가 감소하면 전하 운반자의 농도와 광학 밴드갭 에너지가 증가함을 알 수 있다. 이것은 불순물을 도핑하면 전하 운반자의 농도가 증가하여 전도대의 가장 낮은 에너지 상태가 전자로 채워지기 때문에 밴드간의 전이 에너지의 증가를 초래한다는 Burstein–Moss 효과를 지지한다 [14].

Fig. 6은 서로 다른 온도에서 급속 열처리한 AZO 박막의 PL 스펙트럼을 상온에서 측정된 결과를 나타낸 것이다. 열처리를 수행하지 않은 시편의 경우에 세 개의 주된 발광 신호들이 관측되었는데, 하나의 신호는 세기가 강한 363 nm (3.42 eV)의 피크 파장을 나타내었고, 다른 두 개의 신호들은 상대적으로 약한 세기를 나타내면서 400 nm (3.10

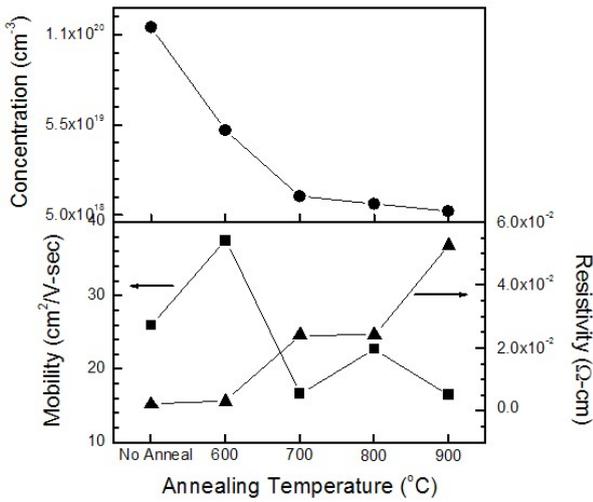


Figure 7. Charge carrier concentration, Hall mobility, and electrical resistivity of AZO thin films measured as a function of RTA temperature.

eV)와 470 nm (2.64 eV)에 중심을 둔 피크 과장을 발생시켰다. 여기서 전자의 PL 신호는 엑시톤의 복사선 소멸에 의해 발생하는 자외선 영역의 발광 신호이며, 후자의 PL 신호들은 불순물 결합에 의해서 발생하는 가시광 영역의 발광 신호이다 [15]. 열처리 온도가 점점 증가함에 따라 자외선 발광 신호의 세기는 가시광 영역의 발광 신호의 세기에 비해서 상대적으로 크게 감소하였고, 특히 400 nm를 중심으로 하는 보라색 발광 신호의 세기가 증가하면서 주된 피크를 형성하였다.

Fig. 7은 서로 다른 온도에서 열처리한 AZO 박막을 홀 측정 장치를 사용하여 측정한 전하 운반자의 농도, 홀 이동도, 비저항 값을 나타낸 것이다. 열처리 하지 않은 AZO 박막의 경우에 전하 운반자의 농도는 $1.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 홀 이동도는 $26 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$, 비저항 값은 $2.2 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \text{ cm}$ 이었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 전하 운반자의 농도는 감소하였으나, 비저항 값은 점차적으로 증가하는 추세를 보였다. 900°C에서 급속 열처리된 시편의 경우에 전하 운반자의 농도는 $7.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 홀 이동도는 $17 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$, 비저항 값은 $5.3 \times 10^{-2} \text{ } \Omega \text{ cm}$ 이었다. 이 결과는 시편의 전하 운반자의 농도 n , 홀 이동도 μ , 비저항 값 ρ , 전자의 전하량 e 사이의 관계를 나타내는 식, $\rho = 1/en\mu$ 와 일치함을 입증하였다 [16]. 이것은 열처리 온도가 증가함에 따라 결정 내에 산소 빈자리의 수가 더욱 감소하기 때문으로 사료된다.

IV. 결 론

rf 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 증착 온도 300°C에서 사파이어 기판 위에 AZO 박막을 성장시킨 후에 서로 다른 온도에서 급속 열처리를 수행하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 (002)면 회절 피크의 세기가 조금씩 증가하면서 c-축 방향으로 우선 성장됨을 확인할 수 있었고, PL 신호의 경우에 자외선 발광 신호의 세기가 감소하면서 보라색 발광 신호의 세기가 현저히 증가함을 알 수 있었다. AZO 박막의 광학 흡수를 스펙트럼 측정을 통하여 서로 다른 온도에서 열처리된 모든 시편은 가시광과 근적외선 영역에서 평균 92%의 투과율을 나타내었고, 열처리 온도가 감소함에 따라 박막의 전하 운반자의 농도가 증가하면서 광학 밴드갭 에너지의 크기가 증가하였는데, 이 결과는 Burstein-Moss 효과와 일치하였다.

참고문헌

- [1] A. A. Ibrahim and A. Ashour, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **17**, 835 (2006).
- [2] M. Abouzaid, P. Tailpied, P. Ruterana, C. Liu, B. Xiao, S. J. Cho, Y. T. Moon, and H. Morkoc, *Superlattices & Microstructures*, **39**, 387 (2005).
- [3] S. Cho, S. I. Kim, Y. H. Kim, J. Mickevicius, G. Tamulaitis, and M. S. Shur, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **203**, 3699 (2006).
- [4] A. V. Singh, R. M. Mehra, A. Yoshida, and A. Wakahara, *J. Appl. Phys.* **95**, 3640 (2004).
- [5] Z. Y. Xue, D. H. Zhang, Q. P. Wang, and J. H. Wang, *Appl. Surface Sci.* **195**, 126 (2002).
- [6] 강만일, 김문원, 김용기, 류지욱, 장한오, *한국진공학회지*, **17**, 204 (2008).
- [7] B. Guo, Z. Ye, and K. S. Wong, *J. Cryst. Growth*, **253**, 252 (2003).
- [8] H. Chen, H. J. Jin, C. B. Park, and G. C. Hoang, *Trans. Electric. Electronic Mater.* **10**, 93 (2009).
- [9] 박이섭, 이승호, 송풍근, *한국표면공학학회지*, **40**, 107 (2007).
- [10] 손영국, 황동현, 조신호, *한국진공학회지*, **16**, 267

- (2007).
- [11] R. Ondo-Ndong, F. Pascal-Delannoy, A. Boyer, A. Giani, and A. Foucaran, *Mater. Sci. Eng. B*, **97**, 68 (2003).
- [12] M. L. Tu, Y. K. Su, and C. Y. Ma, *J. Appl. Phys.* **100**, 053705 (2006).
- [13] F. Yakuphanoglu, M. Sekerci, and O. F. Ozturk, *Opt. Comm.* **239**, 275 (2004).
- [14] B. E. Sernelius, K. F. Berggren, Z. C. Jin, I. Hamberg, and C. G. Granqvist, *Phys. Rev. B*, **37**, 10244 (1988).
- [15] Y. Chen, F. Jiang, L. Wang, C. Zheng, J. Dai, Y. Pu, and W. Fang, *J. Cryst. Growth* **219**, 419 (2000).
- [16] Y. Liu and J. Lian, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 3727 (2007).

Effects of Rapid Thermal Annealing on the Properties of AZO Thin Films Grown by Radio-frequency Magnetron Sputtering

Shinho Cho*

Department of Electronic Materials Engineering, Silla University, Busan 617-736

(Received August 3, 2009, Revised September 2, 2009, Accepted September 2, 2009)

Aluminum-doped zinc oxide (AZO) thin films were deposited on sapphire substrate by using radio-frequency magnetron sputtering and were performed in the temperature range of 600-900°C by rapid thermal annealing (RTA). The crystallographic structure and the surface morphology were investigated by using X-ray diffraction and scanning electron microscopy, respectively. The crystallinity of the films was improved with increasing the annealing temperature and the average size of crystalline grains was found to be 50 nm. All the thin films showed an average transmittance of 92% in the wavelength range of 400-1100 nm. As the annealing temperature was increased, the bandgap energy was decreased and the violet photoluminescence (PL) signal at 400 nm replaced the ultraviolet PL signal. The electrical properties of the thin films showed a significant dependence on the annealing temperature.

Keywords : Al-doped ZnO, Rf magnetron sputtering, Thin film, Bandgap

* [E-mail] scho@silla.ac.kr