

# 후열처리에 따른 스퍼터된 ZnO:Al 박막의 전기적, 광학적 특성

김덕규<sup>a\*</sup> · 김홍배<sup>b</sup>

<sup>a</sup>삼성전자 선행개발팀, 용인 446-711

<sup>b</sup>청주대학교 전자정보공학부, 청주 360-764

(2012년 11월 6일 받음, 2013년 1월 13일 수정, 2013년 1월 14일 확정)

RF magnetron sputtering 법을 이용하여 증착된 ZnO:Al 박막을 열처리하여 열처리 전·후 ZnO:Al 박막의 전기적, 광학적 특성을 연구하였다. 열처리 온도에 따라 ZnO:Al 박막의 특성이 많이 영향 받음을 확인하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 ZnO:Al 박막의 결정성과 가시광선 영역(400~800 nm)에서 투과도는 감소함을 보였다. 반면, 박막의 비저항은 400°C로 열처리 온도가 증가함에 따라 급격히 증가하였다. 이는 박막 표면에 O<sub>2</sub> 또는 N<sub>2</sub>가 흡착하여 캐리어 농도 감소에 의한 것으로 판단된다.

주제어 : ZnO:Al, 투명전도막, RF magnetron sputtering, 후열처리, 흡착

## I. 서 론

최근, LED와 태양 전지의 기술 발전에 따라 투명전극 재료인 투명 전도 산화막(TCO)에 대한 많은 연구가 진행되고 있다 [1,2]. TCO 물질 중 현재 가장 많이 사용되고 있는 물질은 ITO (indium tin oxide)로 낮은 비저항과 높은 투명도를 가지고 있다. 하지만, Indium은 적은 매장량, 독성 및 높은 확산력으로 인한 소자 신뢰성 문제를 가지고 있다. 이로 인해 대체물질에 대한 연구가 진행되고 있고 그중 도핑된 ZnO 박막이 주목을 받고 있다. 도핑 원소로 Al-, Ga-, F- 등의 3족 원소를 사용함으로써 낮은 저항성과 가시광선 영역에서의 높은 투과율을 가질 수 있다 [3-6]. 특히, Al 도핑된 ZnO (AZO) 박막은 우수한 전기적, 광학적 특성뿐만 아니라 풍부한 매장량으로 인한 낮은 원가, 낮은 제조 비용과 제조의 용이성과 같은 많은 장점을 갖고 있다 [7,8]. AZO 박막을 증착하는 방법으로는 RF magnetron sputtering [9], pulsed layer deposition (PLD) [10], chemical vapor deposition (CVD) [11] 법 등이 이용되고 있다. 이 중에서 RF magnetron sputtering법은 높은 증착율, 낮은 온도 증착, 대면적화가 가능하다 [12]. 많은 연구자들은 Sputtering된 AZO 박막은 후열처리를 통해 특성이 달라진다고 보고하였다 [13,14].

본 연구에서는 RF magnetron sputtering 장비를 이용하여 AZO 박막을 증착하였으며 증착된 AZO 박막을 후열처리를 진행하였다. 후열처리한 AZO 박막의 구조적, 광학적 그리고 전기적 특성을 분석하고 상호연관성을 살펴보았다.

## II. 실험방법

AZO 박막은 RF magnetron sputtering 장비를 이용하여 Corning #1737 유리 기판 위에 증착하였다. 준비된 유리 기판은 아세톤, 메탄올 그리고 DI (deionization) water를 이용하여 각 5분간 초음파 세정을 하였다. 질소 가스를 이용하여 세정된 기판을 건조하였고 잔존 수분을 제거하기 위하여 150°C, 1분간 열처리를 실시하였다. 2 wt%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 도핑된 ZnO 타겟을 이용하여 AZO 박막을 증착하였다. AZO 박막을 증착하기위해 2.0×10<sup>-6</sup> Torr로 진공을 설정하였으며, 설정한 초기진공도에 도달하면 Ar 60 sccm 가스를 챔버 내로 주입하여 공정 압력을 7.0×10<sup>-3</sup> Torr, RF (13.56 MHz) 파워는 25 W로 유지한 후 pre-sputtering을 10분간 실시하였다. Pre-sputtering 후, 약 200 nm 두께로 모든 샘플은 상온에서 증착하였다. 증착된 AZO 박막은 rapid thermal annealing (RTA) 장비를 이용하여 후열

\* [전자우편] dkkim@cju.ac.kr

Table 1. Deposition conditions and post-annealing conditions of AZO thin films.

Deposition	Target	Al-doped ZnO (2 wt%)
	Substrate	Glass (Corning #1737)
RF power (W)	25 W	
Ar flow (sccm)	60	
Base pressure (Torr)	$2.0 \times 10^{-6}$	
Working pressure (Torr)	$7.0 \times 10^{-3}$	
Deposition temperature	Room temperature	
Film thickness (nm)	200	
Annealing	Annealing temperature (°C)	200, 400
	Annealing time (min)	3
	Annealing ambient	N <sub>2</sub>

처리를 진행하였다. 후열처리는 N<sub>2</sub> 분위기에서 200°C, 400°C 온도에서 3분간 진행하고 후열처리 후 자연 냉각하였다. AZO 박막증착 및 후열처리 공정 조건이 Table 1에 나타나있다.

열처리 전·후 AZO 박막은 결정 구조와 결정성을 확인을 위해 X-선 회절분석기(XRD, D/MAXIII A) 측정을 실시하였다. 열처리 전·후 AZO 박막의 표면 형태는 원자력현미경(AFM, PUCOTECH)을 이용하여 관찰하였다. 열처리 전·후 AZO 박막의 전기적인 특성은 Hall 측정 (ECOPIA HMS-3000)을 통하여 측정하였다. 열처리 전·후 AZO 박막의 투과도 특성은 자외선-가시광선-근적외선(UV-Vis-NIR, V-670)의 분광분석기를 이용하여 파장 200~1,000 nm의 범위에서의 측정하였다.

### III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 증착된 AZO 박막과 200°C, 400°C에서 후열처리한 AZO 박막의 XRD 결과이다. 모든 샘플은 34.3에서의 주피크와 62.6에서의 보조피크를 보이고 있다. 주피크는 (002)면을 나타내고 보조피크는 (103)면을 나타내는 것으로 모든 샘플은 c-축 배향성을 가지고 증착된 것을 확인할 수 있었다 [15]. 증착된 AZO 박막의 XRD 강도가 가장 강하였으며, 후열처리 온도가 증가함에 따라 XRD 강도는 선형적으로 감소하였다. 반면, (103)면의 피크강도는 3 샘플 모두 비슷한 값을 보이고 있다. 즉, (002)면과 (103)면의 피크강도비는 후열처리 온도가 증가할수록 감소함을 보이고 있다. 이는 후열처리를 진행하면서 우선 배향성이 약해짐을 나타낸다. 초기압력 변화에 따른 결정성을 확인하기 위해 반치

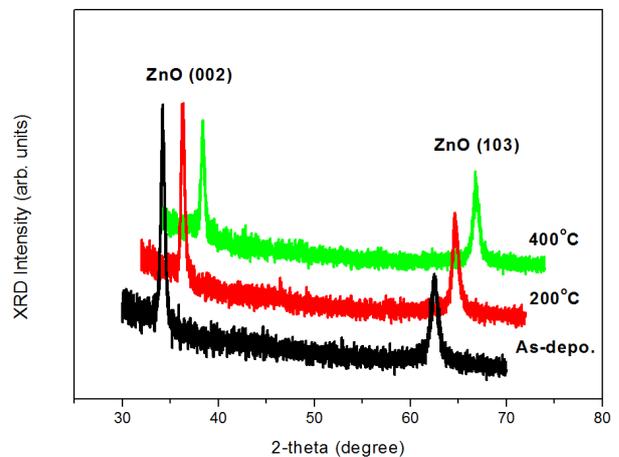


Figure 1. XRD patterns of AZO films with various post-annealing temperature.

폭(FWHM)을 관찰하였다. 반면, 반치폭(FWHM)은 증착된 AZO 박막에서 0.38°이었고, 200°C에서 후열처리한 샘플에서 0.43°, 400°C에서 후열처리한 샘플에서 0.46°로 증가하였다. 반치폭은 박막의 결정성을 나타내는 것으로, 후열처리 온도에 따라 박막의 결정성이 나빠짐을 나타낸다.

아래의 Scherrer 공식을 이용하여, 박막의 후열처리에 따른 결정 크기를 구하였다 [16].

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta}$$

여기에서, λ는 X-선의 파장, θ는 회절각 그리고 B는 FWHM을 나타낸다. 후열처리 온도에 따라 결정립의 크기는 증착된 AZO 박막에서 22 nm이었고, 200°C에서 후열처리한 샘플에서 19 nm, 400°C에서 후열처리한 샘플에서 18

nm 로 감소하였다. 증착된 AZO 박막과 200°C, 400°C에서 후열처리한 AZO 박막의 FWHM 과 결정립 크기의 변화가 Fig. 2에 나타나있다. XRD 결과들을 통해 볼 때 AZO 박막의 구조적특성이 후열처리 온도에 많은 영향을 받고 있음을 확인하였다.

Fig. 3은 증착된 AZO 박막과 200°C, 400°C에서 후열처리한 AZO 박막의 AFM 결과이다. 모든 샘플은 비슷한 표면 형상을 보이고 있지만 후열처리한 AZO 박막의 결정립이 좀더 크고 이웃결정립과 붙어있는 결정립들이 좀더 많이 있음을 알 수 있었다. 증착된 박막의 RMS roughness는 1.71 nm, 200°C에서 1.899 nm, 400°C에서 1.897 nm 였다. RMS roughness는 후열처리를 하면서 증가하였다가 그 이후로는 포화되는 현상을 보이고 있다. AFM에 의한 결정립의 크기 변화와 XRD에서 얻어진 결정 크기 결과와 다름을 보이고 있다. 이는 AFM에 의한 결정립 크기 변화는 표면에서의 크기인 반면 XRD에서 얻어진 결정 크기는 성장면 길이의 크기를 나타내기 때문이다 [17].

Fig. 4는 증착된 AZO 박막과 200°C, 400°C에서 후열처리한 AZO 박막의 면저항과 캐리어 농도 결과이다. 증착된 AZO 박막의 면저항과 캐리어 농도는 92 Ω/□와  $4.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  였다. 반면, 200°C에서 후열처리한 AZO 박막의 면저항과 캐리어 농도는 115 Ω/□와  $4.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  였고, 400°C에서 후열처리한 AZO 박막의 면저항과 캐리어 농도는 299 Ω/□와  $1.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  였다. 즉, 후열처리 온도가 200°C로 증가하면서 면저항이 조금 증가하였지만, 400°C로 증가하면서 면저항이 급격히 증가하였다. 캐리어

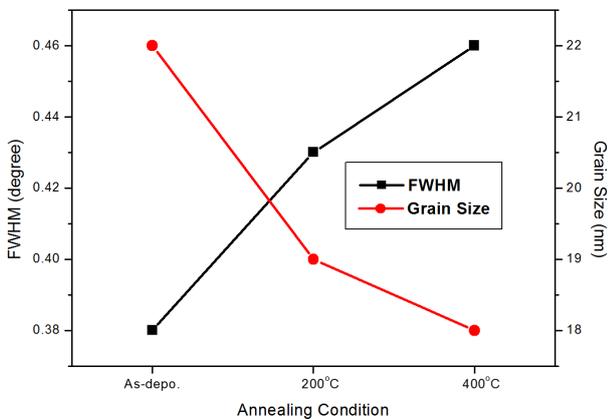


Figure 2. FWHM and grain size of AZO thin films with various post-annealing temperature.

농도도 같은 경향성을 보이고 있다. 열처리 온도에 따라 면저항이 증가하는데 이는 열처리 하면서 O<sub>2</sub> 또는 N<sub>2</sub>가 박막 표면에 흡착하여 전기적 특성이 저하된 것으로 판단된다. Lin은 O<sub>2</sub> 또는 N<sub>2</sub> 분위기에서 도핑된 ZnO 박막의 후열처리할 경우, 전기전도도의 감소가 나타난다고 보고하였다 [18]. 즉, O<sub>2</sub> 또는 N<sub>2</sub>가 박막표면에 흡착하여 AlO<sub>x</sub> 또는 AlN<sub>x</sub>를 형성하여 캐리어 농도를 감소시키기 때문이다. 이번실험에서 보면, 400°C 부근에서 O<sub>2</sub> 또는 N<sub>2</sub>가 박막표면과 잘 반응하여 비저항이 두드러지게 감소함을 보이고 있다. 따라서, 후열처리 시 전기적인 특성 저하를 방지하기

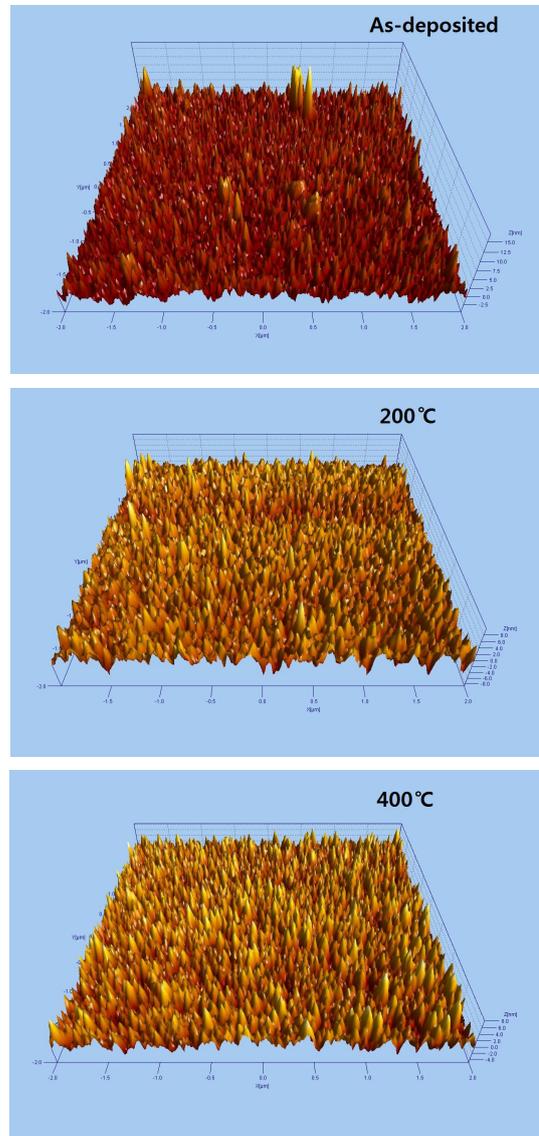


Figure 3. AFM results of AZO thin films with various post-annealing temperature.

위해서는 O<sub>2</sub> 또는 N<sub>2</sub>의 박막표면에 흡착을 최소화하여야 하고 이에 대한 연구가 더 필요할 것으로 판단된다.

Fig. 5는 증착된 AZO 박막과 200°C, 400°C에서 후열처리한 AZO 박막의 투과도와 흡수 파장에 대한 특성을 나타내고 있다. 가시광선(400~800 nm) 영역에서 AZO 박막의 평균투과도는 89% 이상의 양호한 특성을 보였다. 즉, 증착된 AZO 박막에서 93%이었고, 200°C에서 후열처리한 샘플에서 92%, 400°C에서 후열처리한 샘플에서 89%였다. 열처리 온도가 증가하면서 투과도는 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한, 380 nm 이하 파장에서 급격한 흡수 곡선을 보이고 있다. 증착된 AZO 박막에서 흡수파장은 325 nm이었고, 200°C에서 후열처리한 샘플에서 337 nm, 400°C에

서 후열처리한 샘플에서 353 nm였다. 즉, 후열처리 온도가 증가하면서 흡수파장은 적색이동을 보이고 있다. 380 nm 이하에서 흡수곡선은 AZO 박막의 광학적인 밴드갭에 의한 것으로 증착된 AZO 박막에서 가장 큰 광학적 밴드갭을 가짐을 확인하였다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 증착한 AZO 박막과 200°C, 400°C에서 후열처리한 AZO 박막의 다양한 특성에 대하여 분석하였다. AZO 박막의 결정성, 면저항, 투과도는 후열처리 온도가 증가함에 따라 저하되었다. 후열처리한 AZO 박막의 전기적 특성저하는 결정립에 O<sub>2</sub> 또는 N<sub>2</sub>가 흡착되어 캐리어 농도를 감소시킴으로 인함을 확인하였다. 본 연구를 통하여 AZO 박막의 후열처리 시 O<sub>2</sub> 또는 N<sub>2</sub> 흡착이 전기적인 특성을 저하시킬 수 있음을 확인하였다.

#### 참고문헌

- [1] S. W. Cho, Y. T. Kim, W. H. Shim, S. Y. Park, K. D. Kim, H. O. Seo, N. K. Dey, J. H. Lim, Y. S. Jeong, K. H. Lee, Y. D. Kim, and D. C. Lim, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 023102 (2011).
- [2] C. H. Kuo, C. L. Yeh, P. H. Chen, W. C. Lai, C. J. Tun, J. K. Sheu, and G. C. Chi, *Electrochem. Solid-State Lett.* **11**, H269 (2008).
- [3] S. J. Jeong, D. K. Kim, and H. B. Kim, *J. Korean Vac. Soc.* **21**, 17 (2012).
- [4] D. K. Kim and H. B. Kim, *J. Korean Vac. Soc.* **20**, 141 (2011).
- [5] M. Lorenz, E. M. Kaidashev, H. von Wenckstern, V. Riede, C. Bundesmann, D. Spemann, G. Benndorf, H. Hochmuth, A. Rahm, H. C. Semmelhack, and M. Grundmann, *Solid-State Electron.* **47**, 2205 (2003).
- [6] A. Maldonado, S. T. Guerra, M. M. Lira, and M. L. Olvera, *Sol. Energ. Mater. Sol. C.* **90**, 742

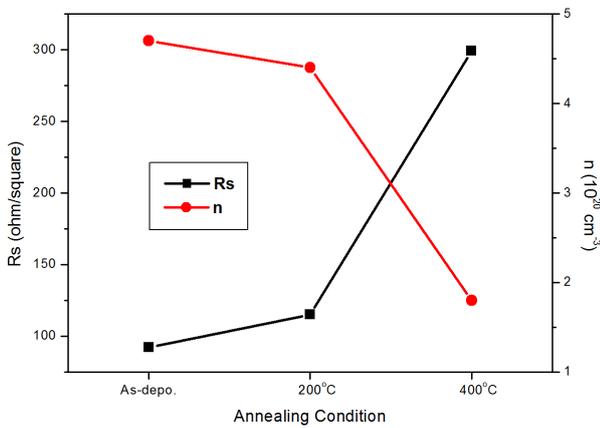


Figure 4. Sheet resistance and carrier concentration of AZO thin films with various post-annealing temperature.

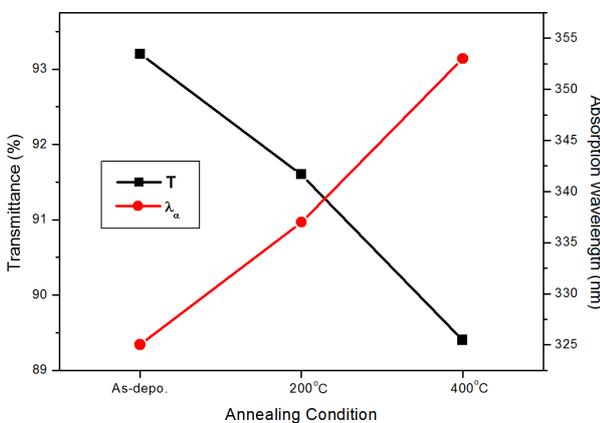


Figure 5. Transmittance and absorption wavelength of AZO films with various post-annealing temperature.

- (2006).
- [7] K. Ellmer, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 3097 (2001).
- [8] S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar, and K. L. Chopra, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, R17 (2000).
- [9] B. P. Shantheyanda, V. O. Todi, K. B. Sundaram, A. Vijayakumar, and I. Oladeji, *J. Vac. Sci. Technol. A* **29**, 051514 (2011).
- [10] M. Y. Zhang and G. J. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 051904 (2011).
- [11] W. H. Kim, W. J. Maeng, M. K. Kim, and H. J. Kim, *J. Electrochem. Soc.* **158**, D495 (2011).
- [12] S. H. Jeong and J. H. Boo, *Thin Solid Films* **447**, 105 (2004).
- [13] H. Tong, Z. Denga, Z. Liua, C. Huanga, J. Huanga, H. Lana, C. Wang, and Y. Cao, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 4906 (2011).
- [14] T. Minami, T. Hirano, T. Miyata, and J. Nomoto, *Thin Solid Films* **520**, 3803 (2012).
- [15] Y. M. Lu, W. S. Hwang, W. Y. Liu, and J. S. Yang, *Mater. Chem. Phys.* **72**, 269 (2001).
- [16] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction* (Addison-Wesley, MA, 1978) p. 102.
- [17] S. J. Yun, J. W. Lim, J. S. Noh, B. G. Chae, and H. T. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 3067 (2008).
- [18] S. S. Lin, J. L. Huang, and P. Sajgaik, *Surf. Coat. Technol.* **185**, 254 (2004).

## Optical and Electrical Properties of Sputtered ZnO:Al Thin Films with Various Annealing Temperature

D. K. Kim<sup>a\*</sup> and H. B. Kim<sup>b</sup>

<sup>a</sup>*Advanced Development Group, Samsung Electronics Co. Ltd., Yongin 446-711*

<sup>b</sup>*Department of Electronic and Information Engineering, Cheongju University, Cheongju 360-764*

(Received November 6, 2012, Revised January 13, 2013, Accepted January 14, 2013)

ZnO:Al thin films deposited by RF magnetron sputtering were post-annealed and the electrical and optical properties of ZnO:Al thin films were investigated before and after annealing. We confirmed that the ZnO:Al thin film was affected by post-annealing temperature. As post-annealing temperature increases, crystallinity and transmittance in visible area (400 ~ 800 nm) of ZnO:Al thin films decreased. While sheet resistance of thin films increased sharply with increasing to 400°C. This result is due to reduce of carrier concentration caused by absorption of O<sub>2</sub> or N<sub>2</sub> at surface of thin film.

Keywords : ZnO:Al, Transparent conducting oxide, RF magnetron sputtering, Post-annealing temperature, Absorption

\* [E-mail] dkkim@cju.ac.kr