

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 제조된 Al-doped ZnO 박막의 전기 및 광학적 특성

김현철 · 이재신
재료금속공학부

<요약>

2wt.%의 Al_2O_3 가 첨가된 ZnO 세라믹 타겟을 이용하여 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 soda-lime 유리기판 위에 ZnO 투명전도막을 증착하였다. 박막의 결정성과 입자크기는 RF 전력 및 기판온도에 영향을 받았다. ZnO 박막의 전기비저항은 RF 전력밀도가 $3.51W/cm^2$ 이고 기판온도가 $400^\circ C$ 일 때 최소인 $8.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 였으며, 박막의 두께가 $1\mu m$ 일 때 가시광영역에서의 투광도는 평균 90%정도였다. 박막의 전기 저항 및 투광도는 박막의 결정성 및 미세구조와 연관이 있음을 알 수 있었다.

Electrical and Optical Properties of Al-Doped ZnO Films Prepared by RF Magnetron Sputtering

Hyun Chul Kim and Jae Shin Lee
School of Materials and Metallurgical Engineering

<Abstract>

Al-doped ZnO films were prepared by RF magnetron sputtering using a ZnO target containing 2wt.% Al_2O_3 . The microstructures and crystallinity of ZnO thin films were influenced by RF power and the substrate temperature. ZnO films with electrical resistivity of $8.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ and average optical transmittance in visible region of 90% were obtained at the substrate temperature of $400^\circ C$ and RF power density of $3.51 W/cm^2$. It was found that the electrical resistivity and optical transmittance have correlation with the microstructures and crystallinity of the films.

1. 서 론

박막 태양전지나 평판 표시소자와 같은 광전소자에는 가시광 영역에서의 투광도와 전기 전도도가 우수한 투명전도막이 필수적인 요소이다. $(\text{In}, \text{Sn})\text{O}_3$ (ITO)는 비저항이 $\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 으로 낮고, 가시광 투광도가 80%이상으로 우수하여 현재 투명전도막으로 가장 널리 이용되고 있다. 그러나 ITO는 수소 플라즈마내에서 열화현상을 나타내고,^{1,2)} 원료물질인 In의 값이 비싼 문제가 있다. 이러한 문제점을 극복할 수 있는 대체재료로 ZnO에 대한 연구가 많이 보고되었다. 특히 태양전지 분야에서는 비정질 실리콘,^{3,4)} CuInSe ⁵⁾ 태양전지 등에 성공적으로 적용한 보고도 있다. 순수한 ZnO 박막도 산소공공이나 과잉의 Zn 간극형 자기결함으로 저항이 낮은 n형 전도체를 얻을 수 있으나, 보다 낮은 전기저항과 보다 높은 열적안정성을 위하여 Zn 자리를 치환하는 n형 불순물을 일반적으로 도핑한다. 이러한 n형 불순물로서 $\text{Al}^{6-14)}$, $\text{Ga}^{15,16)}$, $\text{In}^{6)}$, $\text{Ge}^{6)}$ 등의 3가 불순물을 Zn자리에 치환형으로 도핑한 박막에 대한 연구가 많이 보고되어 왔다.

본 연구에서는 n형 ZnO 박막의 비정질 실리콘 태양전지에서 투명전도막으로 적용가능성을 알아보기 위해 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 Al이 도핑된 ZnO 박막을 제조하였다. 특히 증착된 Al-doped ZnO 박막의 전기 및 광학적 특성과 미세구조의 연관성을 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 스퍼터링 타겟은 일반적인 세라믹 공정 방법으로 자체 제작하였다. 사용된 원료는 Cerac 사의 제품으로 순도가 각각 99.99, 99.9%인 ZnO, Al_2O_3 분말이었다. Al_2O_3 의 함량이 2 wt.%가 되도록 평량한 다음 부분 안정화 zirconia 공과 탈이온수를 함께 플라스틱 용기에 넣고 ball-milling방법으로 24시간 혼합하였다. 혼합된 반죽을 건조한 다음 850 °C에서 하소하고, 직경이 10 cm인 금형을 이용하여 건식가압법으로 성형하였다. 성형된 시편을 1100 °C에서 2시간동안 소결한 다음, 두께와 외경을 가공하여 직경이 7.5 cm인 타겟을 완성하였다. 제작된 타겟과 RF 마그네트론 스퍼터 장비를 이용하여 Ar 기체의 플라즈마 중에서 Al이 첨가된 ZnO 박막을 제조하였다. 기판재료로 현미경용 soda-lime 유리 와 Corning 7059 유리를 사용하였다. 본 실험에서는 RF 전력을 80W에서 200W까지 기판온도를 100°C에서 500°C까지 변화시키면서 ZnO 박막을 증착하였다. 자세한 증착조건은 Table 1에 정리하여 나타내었다.

Table 1. Deposition conditions of Al-doped ZnO thin films

| 구 분 | 증착 조건의 변화 |
|-----------------------|-----------|
| 고주파 전력(W) | 80 ~ 200 |
| 기판온도(°C) | 100 ~ 500 |
| 작업 압력(torr) | 0.2 |
| 막 두께(μm) | 1.2 |

Tencor사의 α -step과 Hitachi사의 SEM을 이용하여 막의 두께를 측정하였고, Rigaku X-ray diffractometer로 박막의 결정성을 분석하였다. 이때 사용되어진 X-선은 Cu-K α 선 ($\lambda=1.5406\text{\AA}$)이었다. 박막의 전기비저항을 van der Pauw방법¹⁷⁾을 이용하여 측정하였으며, Scinco S-2040 spectrophotometer를 이용하여 2000~8000 \AA 의 파장영역에서 박막의 투광 스펙트럼을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. RF 전력의 영향

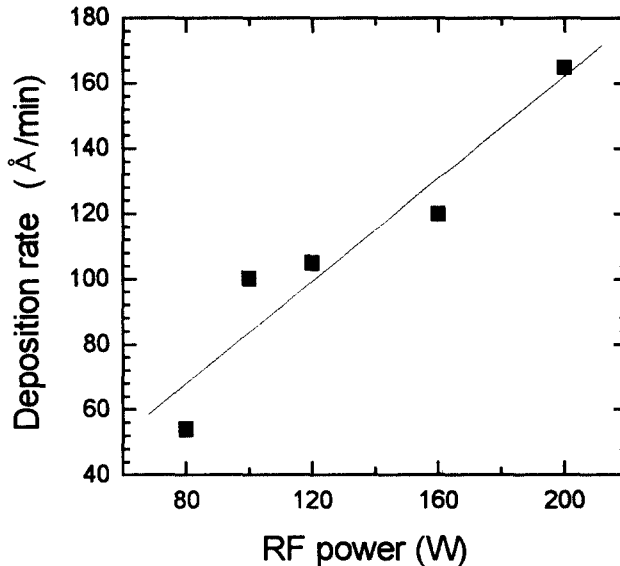


Fig. 1. Deposition rate of Al-doped ZnO thin films as a function of RF power.

Fig. 1은 기판온도가 300 $^{\circ}\text{C}$ 이고 작업압력이 0.2Torr인 조건에서 RF 전력을 변화시켜 증착한 ZnO 박막의 증착율 변화를 나타내었다. RF 전력이 80W일때 박막의 증착율은 5.5nm/min였다. RF 전력이 200W로 증가함에 따라 박막의 증착율은 선형적으로 증가하여 16.8nm/min에 도달하였다. 이는 RF 전력이 증가함에 따라 스퍼터링 수율이 증가하였기 때문이다.

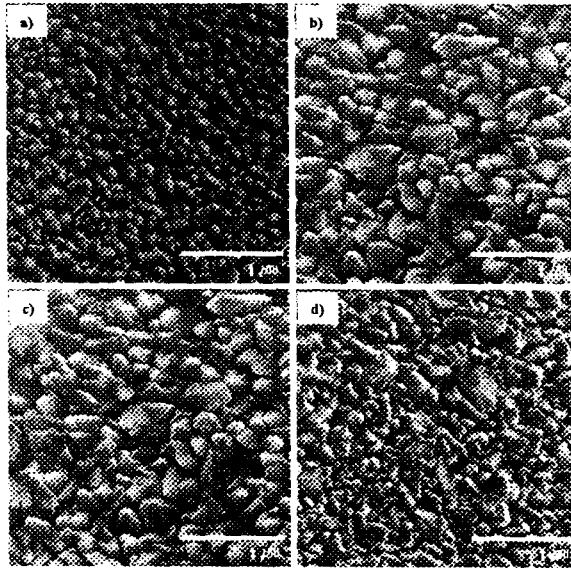


Fig. 2. SEM photographs of Al-doped ZnO thin films as a function of RF power a)80W, b)120W, c)160W, d)200W.

Fig. 2는 RF 전력변화에 따른 ZnO 박막의 미세구조를 나타내었다. RF 전력이 80W인 경우에 입도는 약 2.5nm였고, RF 전력이 160W로 증가함에 따라 44.5nm로 증가하였으나 160W 보다 높은 RF 전력에서는 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이들 시편에 대한 XRD 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. RF 전력이 80W인 경우 (100) peak의 강도가 상대적으로 높게 나타났으며 RF 전력이 증가할수록 (002) peak의 강도가 증가하다가 200W에서는 다시 감소하였다. 이는 RF 전력이 증가함에 따라 ZnO 박막의 우선배향면이 (100)면에서 (002)면으로 변화됨을 의미한다. 이 X선 회절패턴으로부터 (002) peak의 FWHM(full-width at half-maximum)을 구하여 Fig. 4에 나타내었다. RF 전력이 160W인 경우 FWHM은 최소가 되었으며 이는 160W의 RF 전력하에서 증착한 ZnO 박막의 결정성이 가장 우수함을 의미한다.

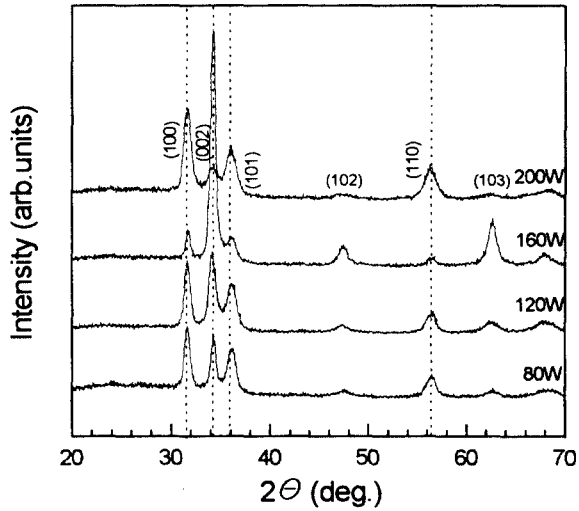


Fig. 3. XRD patterns of Al-doped ZnO thin films as a function of RF power.

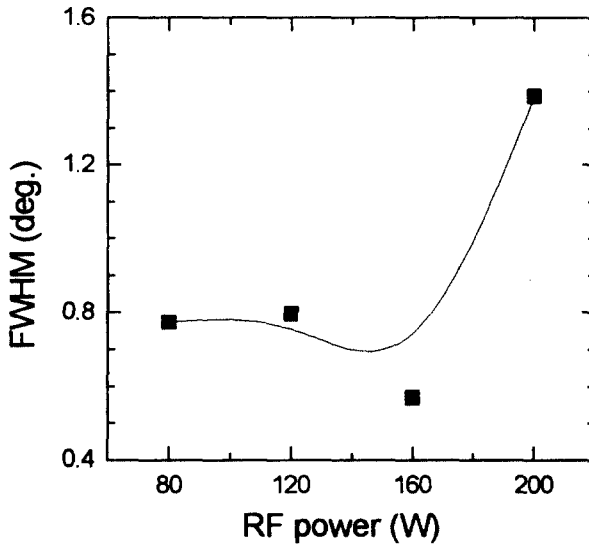


Fig. 4. FWHM of Al-doped ZnO thin films as a function of RF power.

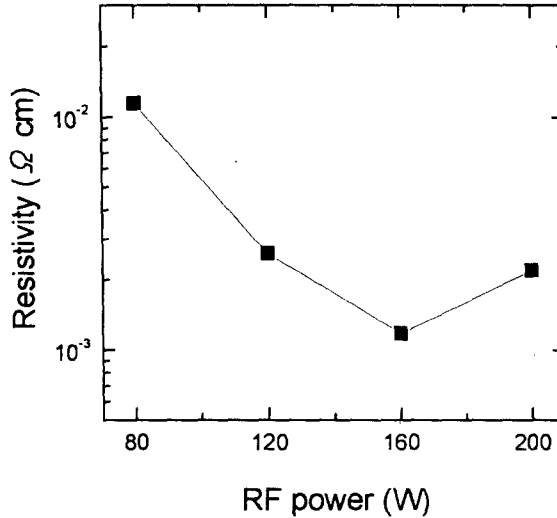


Fig. 5. Electrical resistivity and Al contents in ZnO thin films as a function of Rf power.

Fig. 5에 두께가 약 $1.2\mu\text{m}$ 로 일정한 Al-doped ZnO 박막의 전기비저항을 RF 전력에 대한 의존성을 나타내었다. RF 전력이 80W인 경우 전기비저항은 $1.1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 높은 값을 나타내었다. 그러나 RF 전력이 증가함에 따라 160W에서 최소치인 $1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 에 도달한 후 200W에서는 다시 증가하는 경향을 보였다. 전기비저항은 전자농도와 전하이동도에 관련된다. 본 연구에서는 도핑농도를 일정하게 유지하였으므로 전하이동도가 전기비저항에 직접적으로 영향을 미쳤다고 볼 수 있다. 일반적으로 박막의 입계와 결함은 전하이동의 산란원이 된다는 것은 잘 알려진 사실이다.^{15,18)} RF 전력이 증가함에 따라 전기비저항이 감소한 것은 Fig. 3과 Fig. 4의 미세구조와 결정성에 기인한다고 볼 수 있다. 즉, RF 전력이 증가함에 따라 박막의 결정성이 향상되어 전하이동도가 증가하였기 때문에 전기비저항이 감소한 것으로 생각된다. RF 전력이 200W에서 전기비저항이 다소 높아진 것은 Fig. 3과 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 이 조건에서는 박막의 입도가 감소하고 결정성이 불량해지기 때문이다.

Fig. 6에 RF 전력 변화에 따른 ZnO 박막의 투광 스펙트럼을 나타내었다. 모든 시편이 가시광영역에서 평균 80%이상으로 높고, $\lambda = 550\text{nm}$ 에서 최대의 투광도를 나타내었다. 투광영역에서는 박막의 두께 간섭에 의한 투광도의 극대 및 극소가 반복되는 현상¹⁹⁾이 관찰되었으며 흡수단은 약 350nm에서 관찰되었는데 RF 전력에 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 박막의 입계는 입사광에 대하여 Reileigh 산란을 일으키므로 RF 전력이 증가함에 따라 입도가 증가하여 입계면적이 감소함으로써 투광도가 향상된 것으로 판단된다.^{16,17)} 이는 본 연구결과 Fig. 2와 잘 일치함을 알 수 있다.

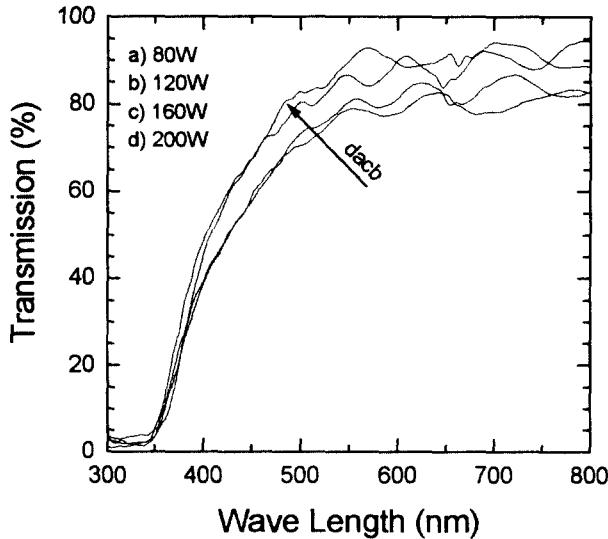


Fig. 6. Transmission spectra of Al-doped ZnO thin films as a function of RF power.

3-2. 기판온도의 영향

RF 전력이 160W이고 작업압력이 0.2Torr인 조건에서 기판온도를 변화시켜 증착한 ZnO 박막의 미세구조의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 전반적으로 치밀한 구조를 나타내고 있다. 기판온도가 100℃인 경우에 입도는 약 10nm이나, 기판온도가 증가함에 따라 입도가 증가하여 기판온도가 500℃인 경우에 약 30nm의 입도를 나타낸다. 이는 기판온도가 증가할수록 원자들의 확산속도가 증가하여 입자성장이 잘 일어나기 때문으로 보인다.¹¹⁾ Fig. 7(f)의 단면사진에서 잘 배향된 주상적 조직을 관찰할 수 있다. 이들 시편에 대한 XRD 분석결과를 Fig. 8에 나타내었다. 모든 시편은 hexagonal wurzite 구조를 나타내며, (002)면의 c축 배향성을 보이고 있다. 이러한 경향은 Minami 등의 연구에서도 관찰된 바 있다.^{8,9)} (002) 피크의 FWHM을 구하여 Fig. 9에 나타내었다. 기판온도가 증가함에 따라 FWHM값이 감소함을 볼 수 있으며, 이는 기판온도가 증가함에 따라 박막의 결정성이 증가함을 의미하는 것으로 Fig. 7의 미세구조 분석 결과와 일치하는 것이다. 즉, 기판온도가 증가함에 따라 원자의 이동도가 증가하여 박막내의 결함이 감소했기 때문으로 판단된다.

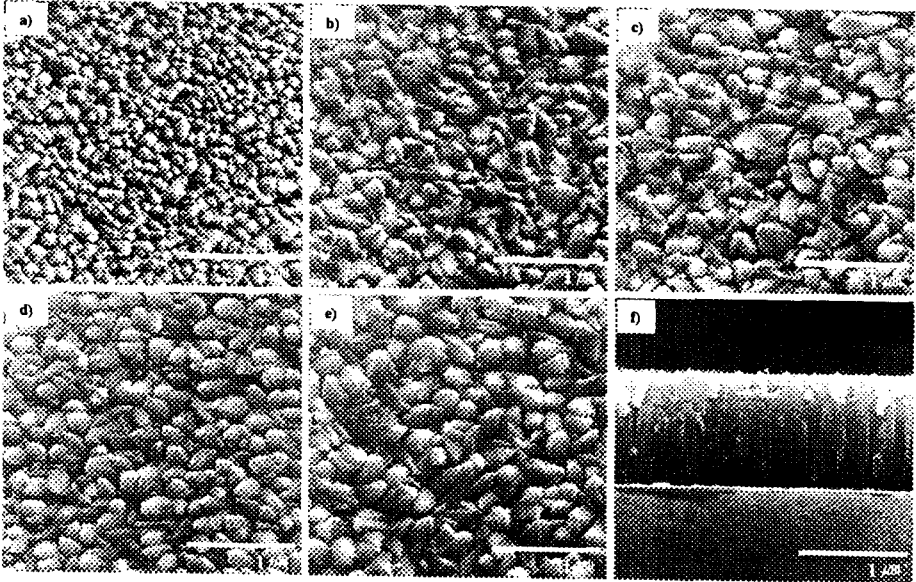


Fig. 7. SEM photographs of Al-doped ZnO thin films as a function of substrate temperature. a)100°C, b)200°C, c)300°C, d)400°C, e)500°C.

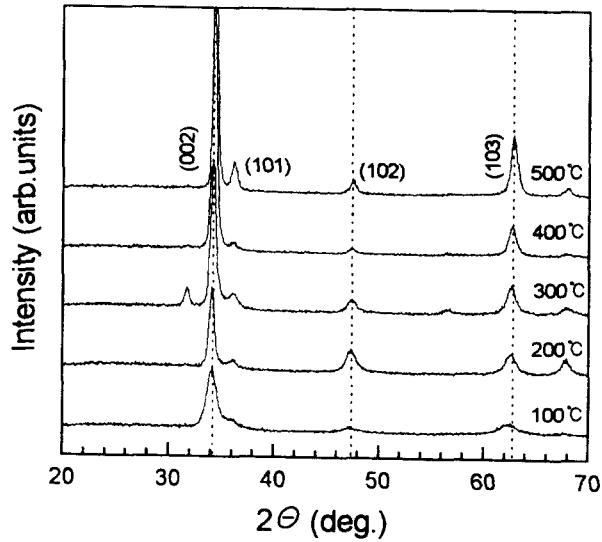


Fig. 8. XRD patterns of Al-doped ZnO thin films as a function of substrate temperature.

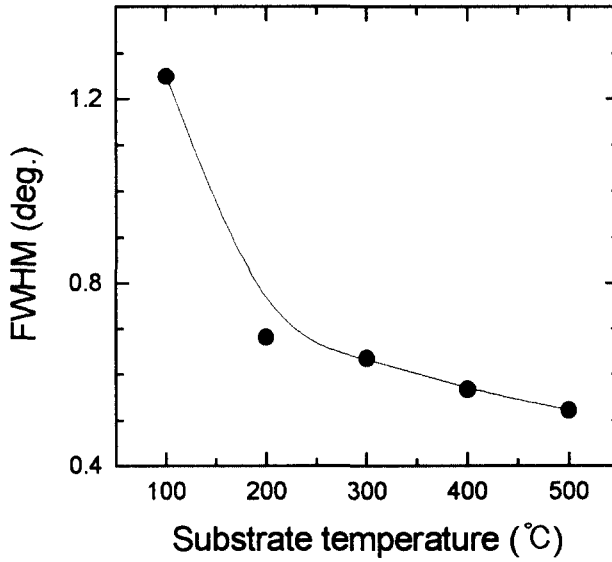


Fig. 9. FWHM of Al-doped ZnO thin films as a function of substrate temperature.

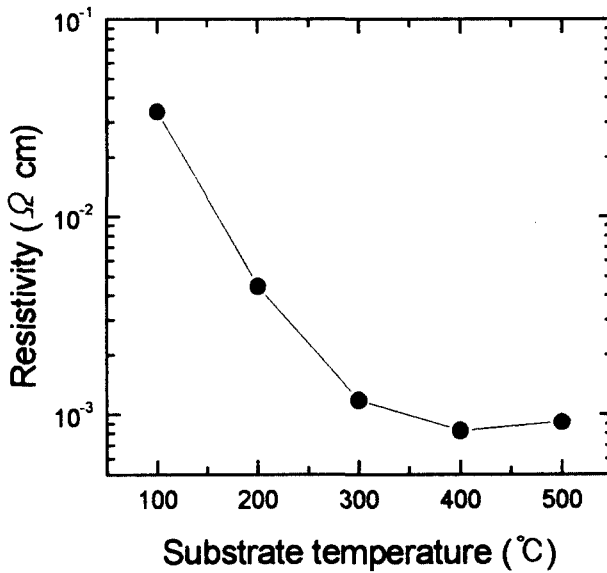


Fig. 10. Electrical resistivity and Al contents in ZnO thin films as a function of substrate temperature

Fig. 10에 두께가 약 $1.2\mu\text{m}$ 으로 일정한 Al-doped ZnO 박막의 전기비저항의 기판온도에 대한 의존성을 나타내었다. 100°C 의 기판온도에서 증착한 ZnO 박막의 전기비저항은 $3.5 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ 로 비교적 높은 값을 나타낸다. 그러나 기판온도가 증가함에 따라 전기비저항이 감소하여 400°C 이상의 기판온도인 경우 약 $8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 의 낮은 값을 나타낸다. 이는 Fig. 7와 Fig. 8에서 살펴본 바와 같이 미세구조와 결정성에 기인한다고 볼 수 있다. 즉 기판온도가 증가함에 따라 입도가 증가하고, 결정성이 향상되어 전하이동도가 향상되었기 때문에 전기비저항이 감소한 것으로 생각된다.^{14,18,19)}

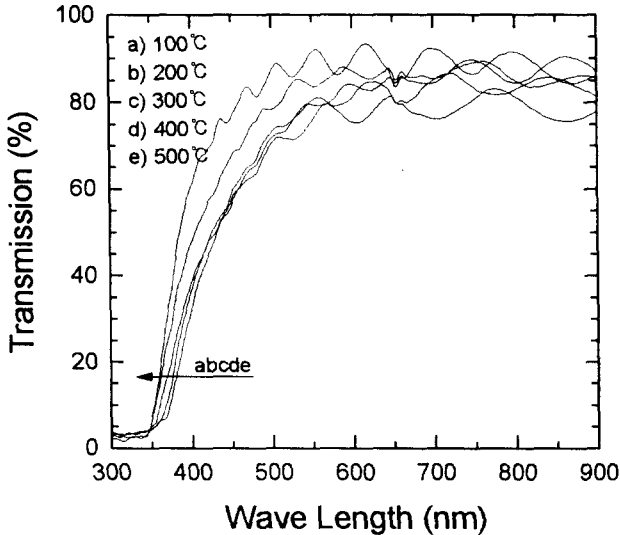


Fig. 11. Transmission spectra of Al-doped ZnO thin films as a function of substrate temperature.

Fig. 11에 기판온도의 변화에 따른 박막의 투광 스펙트럼의 변화를 나타내었다. 약 350nm 에서 모든 시편들의 흡수단이 관찰되며, 투광영역에서는 두께에 의한 간섭현상이 관찰된다. 400nm 이상의 가시광 영역에서의 투광도는 기판온도가 100°C 인 경우 약 80%이고, 기판온도가 증가함에 따라 투광도가 증가함을 볼 수 있다. 500°C 의 기판온도에서 증착한 ZnO 박막은 가시광영역의 평균 투광도가 90%에 달하는 우수한 투광특성을 보인다. 이는 기판온도가 증가함에 따라 입도가 증가하여 입계에서의 광학적 산란이 감소하여서 투광도가 향상된 것으로 판단된다.¹⁹⁾ 참고로 기판온도가 증가함에 따라 Al-doped ZnO 박막의 광학적 밴드갭은 $2.9\sim 3.3\text{eV}$ 를 나타내었다.

4. 결 론

Soda-lime 유리기판 위에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착된 Al-doped ZnO의 전기 및 광학적 특성을 살펴보았다. ZnO 박막의 미세구조와 결정성은 증착시 RF 전력과

기판온도에 크게 영향을 받아서 전기 및 광학적 특성 또한 증착조건에 큰 의존성을 나타내었다. ZnO 박막의 입도와 결정성이 증가할수록 박막의 전기비저항은 감소하였고, 가시광 영역에서의 투광도는 향상되었다. 본 연구에서는 증착조건을 적정화함으로써 상온에서 약 $8 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 의 비교적 낮은 전기비저항을 가지고, 두께가 $1 \mu\text{m}$ 정도일 때 가시광 영역에서 평균 투광도가 90%에 달하는 Al-doped ZnO 투명전도막을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 에너지 관리공단에서 지원하는 '98 에너지 기술 학술진흥사업의 연구결과임을 밝히며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. R. Banerjee, S. Ray, N. Basu, A. K. Batabyal and A.K.Barua, "Degradation of Tin-Doped Indium Oxide Film in Hydrogen and Argon Plasma," *J. Appl. Phys.*, **62**, 912-916 (1987).
2. O. Kuboi, "Degradation of ITO Film in Glow-Discharge Plasma," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, L783-786 (1981).
3. L.Yang, M.Benett, L.Chen, K.Jansen, J.Kessler, Y.Li, J.Newton, K.Rajan, F.Willing, R.Arya, and D.Carlson, "Technological Development for Commercialization of Amorphous Silicon Based Multijunction Modules," pp. 3-12 in *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 426, Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications*, Ed. by D. Ginley, A. Catalano, H.W.Schock, C. Eberspacher, T.M.Peterson and T. Wada, MRS, Pittsburgh, PA, 1996.
4. W.W.Wenas, K.Dairiki, A. Yamada, M.Konagai, K.Dakahashi, J.H.Jang, and K.S.Lim, "High Efficiency a-Si Solar Cells with ZnO Films," pp.413-416 in *Proc. 1994 First World Conf. Photovoltaic Energy Conversion*, Waikoloa, Hawaii, Dec. 5-9, 1994.
5. N.F.Cooray, K.Kushiya, A.Fujimaki, I.Sugiyama, T.Miura, D.Okumura, M.Sato, M.Ooshita and O.Yamase, "Large Area ZnO Films Optimized for Graded Band-gap Cu(In,Ga)Se₂-based Thin Film Mini-modules," pp. 597-598 in *Tech. Dig. Int. PVSEC-9*, Miyazaki, Japan, 1996.
6. R.Wang, L.L.H. King, A.W. Sleight, "Highly Conducting Transparent Thin Films Based on Zinc Oxide," *J. Mater. Res.*, **11**(7), 1659-1664 (1996).
7. 현승민, 홍권, 김병호, "솔-젤법에 의한 Al-doped ZnO 투명전도막의 제조 및 특성," *J. Kor. Cer. Soc.*, **33**(2), 149-154 (1996).
8. 김진용, 이용의, 조해석, 이동현, 김영진, 김형준, "RF 마그네트론 스퍼터링법으로 증착한 Al이 첨가된 ZnO 투명전극막의 전기적 특성," *Kor. J. Mater. Res.*, **5**(3),

- 280-286 (1995).
9. T. Minami, H. Sato, S. Takata, N. Ogawa, T. Mouri, "Large-area Milky Transparent Conducting Al-doped ZnO Films Prepared by Magnetron Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(8A), L1106-L1109 (1992).
 10. T. Minami, H. Nanto and S. Takata, "Highly Conducting and Transparent Al-doped ZnO Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**(5), L280-L282 (1984).
 11. J. Hu and Roy G. Gordon, "Textured Al-doped ZnO Thin Films From Atmospheric Pressure Chemical-Vapor Deposition," *J. Appl. Phys.*, **71**(2), 880-890 (1992).
 12. 김의수, 유세웅, 유병석, 이정훈, "직류 Magnetron Sputter 법으로 제작된 ZnO:Al 박막의 전기광학 특성," *J. Kor. Cer. Soc.*, **32**(7), 799-808 (1995).
 13. 유세웅, 유병석, 이정훈, "반응성 Sputtering법으로 제작된 ZnO:Al 박막의 전기광학적 특성에 미치는 열처리의 영향," *J. Kor. Asso. Crys. Growth*, **6**(4), 493-500 (1996).
 14. T. Minami, H. Sato, H. Imamoto and S. Takata, "Substrate Temperature Deposition of Transparent Conducting Al-doped ZnO Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(3A), L259-L260 (1992).
 15. B. H. Choi and H. B. IM., "Electrical Properties of Gallium-doped ZnO Films Prepared by RF Sputtering," *J. Am. Cer. Soc.*, **73**(5), 1347-1350 (1990).
 16. B. H. Choi and H. B. IM., "Optical and Electrical Properties Of Ga₂O₃-doped ZnO Films Prepared by RF Sputtering," *Thin Solid Films*, **193**, 712-720 (1990).
 17. N. H. March, "The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States," pp. 16-26, Academic Press, Oxford, 1992.
 18. L.L.Kazmerski, "Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices," pp. 17-133, Academic Press, N.Y., 1980.
 19. J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, pp. 35-42, Dover Publications, N.Y., 1971.