

The properties of Al-doped ZnO films deposited with RF magnetron sputtering system in various $H_2/(Ar + H_2)$ gas ratios

Jwayeon Kim[†] and Jungsu Han*

Department of Materials Engineering, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

*Regional Innovation Center, Hoseo University, Asan 336-795, Korea

(Received February 21, 2012)

(Revised April 4, 2012)

(Accepted May 29, 2012)

Abstract The properties of Al-doped ZnO (AZO) films were investigated as a function of $H_2/(Ar + H_2)$ gas ratio using an AZO (2 wt% Al_2O_3) ceramic target in a radio frequency (RF) magnetron sputtering system. The deposition process was done at 200°C and in 2×10^{-2} Torr working pressure and with various ratios of $H_2/(Ar + H_2)$ gas. During the AZO film deposition process, partial H_2 gas affected the AZO film characteristics. The electron resistivity ($\sim 9.21 \times 10^{-4} \Omega cm$) was lowest and mobility ($\sim 17.8 cm^2/Vs$) was highest in AZO films when the $H_2/(Ar + H_2)$ gas ratio was 2.5 %. When the $H_2/(Ar + H_2)$ gas ratio was increased above 2.5 %, the electron resistivity increased and mobility decreased with increasing $H_2/(Ar + H_2)$ gas ratio in AZO films. The carrier concentration increased with increasing $H_2/(Ar + H_2)$ gas ratio from 0 % to 7.5 %. This phenomenon was explained by reaction of hydrogen and oxygen and additional formation of oxygen vacancy. The average optical transmission in the visible light wavelength region over 90 % and an orientation of the deposition was [002] orientation for AZO films grown with all $H_2/(Ar + H_2)$ gas ratios.

Key words Al-doped ZnO film, RF magnetron sputtering, H_2 gas, TCO

RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용해 증착된 Al이 도핑 된 ZnO 박막의 $H_2/(Ar + H_2)$ 가스 비율에 따른 특성

김좌연[†], 한정수*

호서대학교, 신소재공학과, 아산, 336-795

*호서대학교, 나노소재 및 응용제품 지역혁신센터, 아산, 336-795

(2012년 2월 21일 접수)

(2012년 4월 4일 심사완료)

(2012년 5월 29일 게재확정)

요약 Al_2O_3 2 wt%가 도핑 된 ZnO(AZO) 타겟으로 RF 스퍼터링 장비를 사용하여 $H_2/(Ar + H_2)$ 가스 비율에 따른 AZO 박막을 증착 후, 이들 박막의 특성을 조사하였다. AZO 박막은 200°C, 2×10^{-2} 공정조건에서 $H_2/(Ar + H_2)$ 가스 비율을 변화시키면서 증착하였다. AZO 박막 증착 중 수소가스의 첨가는 박막의 특성에 영향을 미쳤다. $H_2/(Ar + H_2)$ 가스 비율이 2.5 % 일 때 비저항($\sim 9.21 \times 10^{-4} \Omega cm$)과 전자 이동도($\sim 17.8 cm^2/Vs$)는 각각 최소값과 최대값을 나타내었다. $H_2/(Ar + H_2)$ 가스 비율이 2.5 % 이상일 때는 $H_2/(Ar + H_2)$ 가스 비율이 증가할수록 비저항은 점차로 증가하였고 전자 이동도는 점차적으로 감소하였다. 전자 운반자 농도는 $H_2/(Ar + H_2)$ 가스 비율이 증가함에 따라 0 %에서 7.5 %까지 점차로 증가하였다. $H_2/(Ar + H_2)$ 가스 비율에 따라 증착된 박막의 가시광선 파장 범위에서 평균 광 투과도는 90 % 이상이었고 성장방향은 [002]이었다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-41-540-5766

Fax: +82-41-548-3502

E-mail: jykim@hoseo.edu

1. 서 론

투과전도성 산화물박막은 광전자산업의 발전으로 액정 결정디스플레이, 태양전지 그리고 유기발광다이오드와 같은 영역에서 매우 많이 사용되고 있다. Sn이 도핑된 In_2O_3 (ITO) 투과전도성 산화물은 가시광선 영역에서 투과도와 전도성이 좋기 때문에 지금까지 넓이 사용되고 있다. 그러나 ITO 투과전도성 산화물은 In 원소를 포함하고 있으며 이 원소는 지구상에서 한정된 물질로 가격이 비싸다는 단점이 있다. 따라서 이 물질을 대체할 수 있는 지구상에 풍부하고, 가격이 싸며 가시광선 영역에서 투과도가 좋은 전도성이 우수한 새로운 물질의 투과전도성 산화물이 필요하다.

AZO 물질은 광전자소자에서 ITO 투과전도성 산화막 전극을 대체할 수 있는 가장 유력한 물질로 예상되고 있다[1, 2]. ZnO 물질은 가시광선 영역에서 투과도가 매우 좋고, 가격이 싸며, 독성이 없는 지구상에 매우 많이 보유하고 있는 물질이기 때문이다. ZnO 물질은 hexagonal wurtzite 구조로 3.37 eV 직접형 와이드 에너지 밴드 갭을 갖고 있다.

지난 10년 이상 AZO 박막에 대한 연구가 많이 이루어지고 있으나 충분한 전도성을 가지며 안정된 박막을 개발하는데 어려움을 겪고 있다. 지금까지의 실험 결과로 AZO 물질은 침입형 Zn 원자나 산소원자의 빈 공간 그리고 적당한 양의 Al, Ga과 같은 III족 원소의 첨가로 인하여 도너 역할을 하는 n형 반도체 물질로 알려지고 있다[3]. 최근에 Van de Walle은 ZnO 물질에서 수소 또한 도너 역할을 하는 것으로 발표하고 있다[4, 5]. 수소이온은 AZO 박막에서 많은 양의 운반자 농도를 가지는 안정된 살로 도너 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 또한 수소이온은 AZO 박막에서 산소와 반응하여 산소를 AZO 박막에서 제거하고 산소 빈 공간을 증가시켜 전자 운반자 농도를 증가시킨다는 연구결과도 발표되고 있다[6, 7]. 따라서 AZO 박막을 수소농도의 변화에 따라 RF 스퍼터링 방법으로 증착하는 경우 AZO 박막 내에서 수소의 역할을 조사하는 것은 매우 의미 있는 연구이다.

AZO 박막 증착은 스퍼터링 증착기술[8], 화학진공 증착기술[9], 열분해[10] 그리고 펄스 레이저 증착기술[11] 등을 사용하고 있다. 스퍼터링 증착기술은 넓은 영역을 증착할 수 있고 다른 기술 보다 빠른 속도로 증착할 수 있기 때문에 일반적으로 많이 사용하고 있다[12].

본 연구에서는 RF 스퍼터링 증착기술을 이용하여 $H_2/(Ar + H_2)$ 가스 비율을 변화시키면서 증착한 AZO 박막을 연구하였다. 상온에서 Van der Pauw 기술, X-ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy(SEM) 그리고 UV/Visible 스펙트로포토메터 등을 사용하여 증착된 AZO 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성을 조사하였다.

Table 1

Process conditions of the RF magnetron sputtering system for AZO film deposition

Deposition parameter	Value
R.F. power	100 W
Ar + H_2 gas	25 sccm
Substrate temperature	200°C
Distance between target and substrate	5 cm
Rotation speed	3 rpm
Deposition time	60 min
Background pressure	5×10^{-6} Torr
Working pressure	2.0×10^{-2} Torr

2. 실험방법

AZO 박막은 RF 스퍼터링 장비를 사용하여 Corning 유리(#1737) 기판 위에 $H_2/(Ar + H_2)$ 가스 비율을 0~7.5%까지 변화시키면서 증착하였다. 증착 전 챔버 내의 진공은 로터리펌프와 터보펌프를 사용하여 5×10^{-6} Torr를 유지하였다. AZO 박막 증착시 H_2 와 Ar 가스 총 공급량은 50 sccm로 하고, 전력은 100 W로 고정하였으며 밸브를 사용하여 챔버의 압력을 2×10^{-2} Torr(작업압력)로 유지하였다. 증착 전 아세톤, 에타놀, 증유수 순서로 각각 20분씩 초음파 세척 후 N_2 가스를 이용해 건조시켰다. AZO 박막증착은 2인치 AZO 타겟(2 wt% Al이 도핑된 ZnO, 99.99%)을 사용하였으며, 세부 증착 공정 조건은 Table 1과 같다. 이들 공정조건은 본 연구를 위해 사용한 스퍼터링 장비에서 가장 최적의 공정조건이었다.

증착된 박막의 두께는 ~200 nm이었고, 특성분석은 상온에서 구조적, 전기적 그리고 광학적 특성을 조사하였다. 구조적 특성은 XRD(PANalytical B.V., X'Pert-Pro)를 사용하여 박막 성장방향을 그리고 SEM(SEM, FEI, Quanta 200)을 사용하여 박막표면을 조사하였다. 전기적 특성은 Van der Pauw 방법을 사용하여 상온에서 비저항값, 전자 운반자 농도 그리고 전자 이동도를 측정하였다(Ecopia, HMS-3000). 광학적 특성은 UV/visible 스펙트로포토메터를 사용하여 300~800 nm 가시광선 영역에서 투과도를 측정하였다(Perkin Elmer, Lambda-950).

3. 결과 및 고찰

본 논문은 RF 마그네트론 스퍼터링 장비를 사용하여 $H_2/(Ar + H_2)$ 가스 비율에 따른 AZO 박막의 특성을 조사하였다. AZO 박막의 공정조건은 Table 1과 같다.

스퍼터링 기술로 증착한 AZO 박막은 기판에 c-축 방향인 [002] 방향인 것으로 성장하는 것으로 알려져 있다[13]. 본 실험에서는 XRD 데이터로부터 $H_2/(Ar + H_2)$

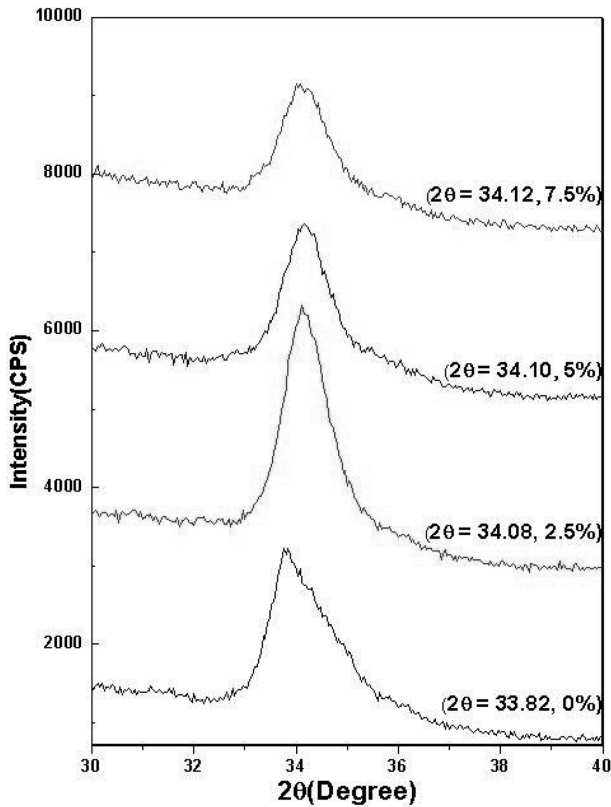


Fig. 1. XRD pattern of AZO films at 0, 2.5, 5.0 and 7.5 % $H_2/(Ar + H_2)$ gas ratios.

가스비율에 따른 (002) 면 피크에 대한 2θ 위치 이동에 대하여 조사하였다. Fig. 1은 $H_2/(Ar + H_2)$ 가스비율에 따른 AZO 박막의 피크인 (002) 면의 피크를 나타내고 있다. 수소가스가 없는 상태에서 증착한 AZO 박막은 $2\theta = \sim 33.8^\circ$ 근처에서 (002) 면 피크를 볼 수 있다. 그러나 $H_2/(Ar + H_2)$ 가스 비율이 증가할수록 (002) 면 피크의 2θ 값은 점차로 증가하는 경향을 보이고 있다(2.5 % H_2 gas: $2\theta = 34.08^\circ$, 5.0 % H_2 gas: $2\theta = 34.10^\circ$, 7.5 % H_2 gas: $2\theta = 34.12^\circ$). 이러한 결과는 수소가 증가할수록 AZO 박막의 단위격자 상수가 점차적으로 감소하는 것으로 AZO 박막 증착 중 수소이온이 AZO 박막의 산소이온과 결합하여 박막에서 산소원자가 감소한 것으로 예상할 수 있다. $H_2/(Ar + H_2)$ 가스 비율이 2.5 % 이상일 때는 수소농도가 증가함에 따라 (002) XRD 피크 중간 폭(FWHM)은 증가하였다. 이는 $H_2/(Ar + H_2)$ 가스 비율이 2.5 % 이상으로 증가하면 수소농도가 증가함에 따라 AZO 박막의 결정질이 나빠지거나 또는 비정질화 되는 경향을 의미한다. AZO 박막을 증착하는 동안 적은 양의 수소는 결정립을 성장하거나 결정질을 개선하는데 도움을 주나 어느 이상의 수소에서는 결정질을 변화시키거나 비정질화 되려는 경향이 있음을 알 수 있다. AZO 박막 성장시 적당한 양의 첨가물은 ZnO 박막의 성장 텍스처를 개선한다는 보고는 이를 잘 설명해주고 있다[14].

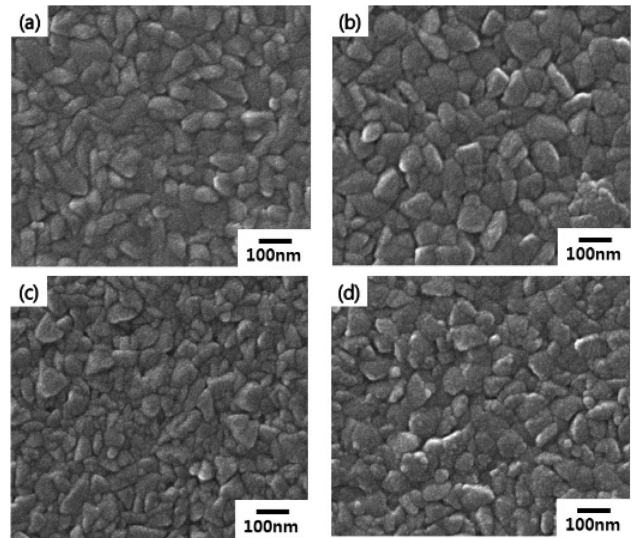


Fig. 2. SEM picture of AZO film surface at a) 0, b) 2.5, c) 5.0 and d) 7.5 % $H_2/(Ar + H_2)$ gas ratios.

Fig. 2는 수소농도가 0 %, 2.5 %, 5 % 그리고 7.5 %일 때 증착한 AZO 박막의 표면 SEM 사진을 나타내고 있다. 이들 SEM 사진 중 2.5 % $H_2/(Ar + H_2)$ 가스 비율에서 증착한 AZO 박막의 입계 크기가 가장 커 보이고 (Fig. 2b), 7.5 % $H_2/(Ar + H_2)$ 가스 비율에서 증착한 AZO 박막 표면 SEM 사진에서는 결정이 변형되었거나 또는 비정질화 된 것처럼 보인다(Fig. 2d).

Fig. 3은 수소농도의 변화에 따른 AZO 박막의 비저항, 전자 이동도 그리고 전자 운반자 농도를 나타내고 있다. 측정결과 증착된 AZO 박막의 특성은 n-형 반도체로 수소가스가 없는 상태에서 증착된 박막의 비저항값은 $\sim 1.87 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ (전자이동도: $\sim 14\text{cm}^2/\text{Vs}$, 운반자 농도: $\sim 3.4 \times 10^{20}/\text{cm}^3$)이었으며 $H_2/(Ar + H_2)$ 가스비율을 2.5 %으로 증가하였을 때 $\sim 9.21 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ (전자이동도: $\sim 18\text{cm}^2/\text{Vs}$, 운반자 농도: $\sim 4.4 \times 10^{20}/\text{cm}^3$)로 감소하였다. 이

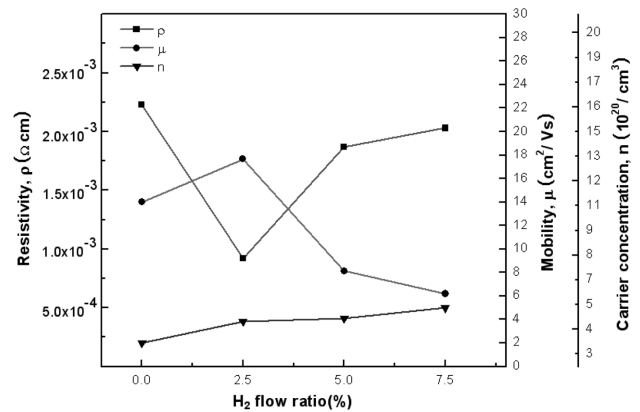


Fig. 3. Resistivity, electron carrier concentration and electron mobility of AZO films at 0, 2.5, 5.0 and 7.5 % $H_2/(Ar + H_2)$ gas ratios.

때 비저항값과 전자 이동도는 각각 최소값과 최대값을 나타내었다. 그러나 H₂/(Ar + H₂) 가스 비율이 2.5 % 이상일 때는 수소농도가 증가할수록 비저항값은 점차로 증가하였고 전자 이동도는 점차적으로 감소하였다. 이러한 결과들은 2.5 % H₂/(Ar + H₂) 가스 비율로 증착한 AZO 박막이 다른 수소농도에서 증착한 AZO 박막들에 비하여 최소의 비저항값을 가지며 이때가 최적의 전자 이동도와 운반자 농도를 갖는 것으로 예상할 수 있다.

앞 Fig. 1 XRD 데이터 분석에서 언급 했듯이 AZO 박막을 증착하는 동안 적은 양(2.5 % 이하)의 H₂/(Ar + H₂) 가스비율은 결정립을 성장하거나 결정질을 개선하는데 도움을 줘 비저항값과 전자 이동도를 증가시키는 것으로 예상되고, H₂/(Ar + H₂) 가스비율이 2.5 % 이상일 때는 수소농도가 증가할수록 결정질을 변화시키거나 비정화 되려는 경향(Fig. 2)이 있어 비저항값과 전자기동도가 감소하는 것으로 예상된다. 전자 운반자 농도는 H₂/(Ar + H₂) 가스 비율이 증가함에 따라 0 %에서 7.5 %까지 점차로 증가하였다. 본 실험에서는 H₂/(Ar + H₂) 가스 비율이 증가할수록 결정격자상수(Fig. 1)가 감소하고 전자 운반자 양이 증가(Fig. 3) 하는 것으로 보아 AZO 박막 내에서 수소는 박막 내에서 도너역할 보다는 산소이온과 결합하여 박막 밖으로 빠져나가 산소기공이 증가하여 전자 운반자 양이 증가하는 것으로 예측된다.

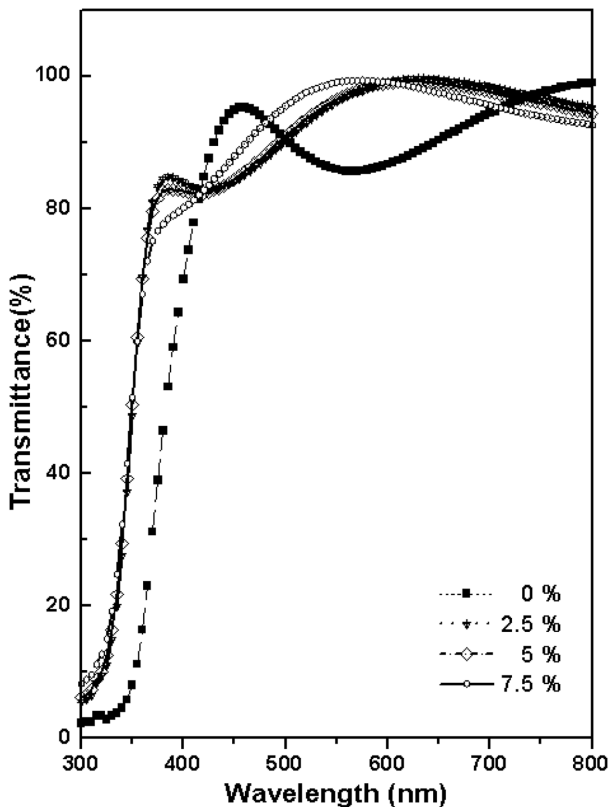


Fig. 4. Optical transmittance spectra of AZO films at 0, 2.5, 5.0 and 7.5 % H₂/(Ar + H₂) gas ratios.

Fig. 4는 수소가스 농도의 변화에 따라 증착된 AZO 박막의 가시광선 영역에서 투과도를 나타내고 있다. 가시광선 영역에서 이들 AZO 박막의 평균 투과도는 90 % 정도이었고, ~420 nm 이하의 파장대와 ~490 nm와 ~740 nm 파장대 사이에서는 수소가스를 첨가해 증착된 AZO 박막의 투과도가 수소가스를 첨가하지 않은 상태에서 증착된 박막에서 보다 투과도가 높음을 알 수 있었다. ~420 nm와 ~490 nm 사이의 파장대와 ~740 nm 이상의 파장대에서는 반대현상을 보였다. 수소가스를 첨가해 증착된 AZO 박막의 흡수 말단이 순수한 Ar 가스만으로 증착된 AZO 박막의 흡수 말단에 비하여 짧은 파장대로의 이동은 운반자 농도의 증가로 인하여 페르미 레벨이 전도대역으로 이동함으로써 생기는 것으로 알려져 있다 [15].

4. 결 론

2 wt% Al₂O₃가 도핑된 ZnO 타겟으로 RF 스퍼터링 장비를 사용하여 2.5 % H₂/(Ar + H₂) 가스 비율, 200°C 기판에서 ~9.21 × 10⁻⁴ Ωcm 의 비저항값을 갖는 AZO 박막을 얻었으며, 순수 Ar 가스만을 사용하여 증착한 박막에 비하여 낮은 비저항값(~1.87 × 10⁻³ Ωcm)을 나타냈다. 이 때 전자 이동도는 가장 높은 값인 ~18 cm²/Vs이고, 전자 운반자 농도는 ~4.4 × 10²⁰/cm³이었다. H₂/(Ar + H₂) 가스 비율이 2.5 % 이상인 경우 증착된 AZO 박막은 수소농도가 증가할수록 비저항은 증가하였고 전자 이동도는 감소하였다. 전자 운반자 농도는 H₂/(Ar + H₂) 가스 비율이 0 %에서 7.5 %로 증가할수록 증가하였다. H₂/(Ar + H₂) 가스 비율이 증가할수록 결정격자상수가 감소하였고 전자 운반자 양이 증가하는 것으로 보아 AZO 박막 내에서 수소는 산소와 결합하여 박막 밖으로 빠져나가 산소기공이 증가하여 전자 운반자 양이 증가하는 것으로 예측된다. 증착된 AZO 박막의 성장방향은 c-축 방향인 [002] 방향이었다. 가시광선영역에서 평균 투과도는 90 % 이상이였다.

감사의 글

“이 논문은 2011년도 호서대학교의 재원으로 학술연구비 지원을 받아 수행된 연구임”(2011-0316).

참 고 문 헌

[1] Simon L. King, J.GE. Gardeniers and W. Boyd,

- “Pulsed-laser deposited ZnO for device applications”, *Appl. Surf. Sci.* 96-98 (1996) 811.
- [2] B. Hong and C.-J. Huang, “Structure and properties of Ag embedded aluminum doped ZnO nanocomposite thin films prepared through a sol-gel process”, *Surface Coat Technology* 201 (2006) 3188.
- [3] P. Kasai, “Electron spin resonance studies of donors and acceptors in ZnO”, *Phys. Rev.* 130 (1963) 989.
- [4] C.G. van de Walle, “Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide”, *Phys. Rev. Lett.* 85 (2000) 1012.
- [5] C.G. van de Walle and J. Neugebauer, “Universal alignment of hydrogen levels in semiconductors, insulators and solutions”, *Nature (London)* 423 (2003) 626.
- [6] K.L. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, “Transparent conductors-A status review”, *Thin Solid Films* 102 (1983) 1.
- [7] S.A. Studeniki, N. Golego and M. Cocivera, “Carrier mobility and density contributions to photoconductivity transients in polycrystalline ZnO films”, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 2413.
- [8] X.-T. Hao, J. Ma, D.-H. Zhang, Y.-G. Yang, H.-L. Ma, C.-F. Cheng, and X.-D. Liu, “Comparison of the properties for ZnO:Al films deposited on polyimide and glass substrates”, *Mater. Sci. Eng. B* 90 (2002) 50-54.
- [9] T. Minami, H. Sato, H. Sonohara, S. Takata, T. Miyata and I. Fukuda, “Preparation of milky transparent conducting ZnO films with textured surface by atmospheric chemical vapor deposition using $Zn(C_5H_7O_2)_2$ ”, *Thin Solid Films* 253 (1994) 14.
- [10] J. Song, L.-J. Park and K.-H. Yoon, “Electrical and optical properties of ZnO thin films prepared by the pyro-sol method”, *J. Korean Phys. Soc.* 29 (1996) 219.
- [11] A. Suzuki, T. Matsushita, N. Wada, Y. Sakamoto and M. Okuda, “Transparent conducting Al-doped ZnO thin films prepared by pulsed deposition”, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996) L56.
- [12] Y.M. Lu, W.S. Hwang, W.Y. Liu and J.S. Yang, “Effect of RF power on optical and electrical properties of ZnO thin film by magnetron sputtering”, *Mater. Chem. Phys.* 72 (2001) 269.
- [13] Sun Yanfeng and Weifeng Liu, “Novel properties of AZO film sputtered in Ar + H₂ ambient at high temperature”, *Vacuum* 80 (2000) 981.
- [14] R. Cebulla, W. Wendt and K. Ellimer, “Al-doped zinc oxide films deposited by simultaneous rf and dc excitation of a magnetron plasma: Relationships between plasma parameters and structural and electrical film properties”, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 1087.
- [15] M.K. Hudiat, K. Modak and S.B. Krupanidhi, “Si incorporation and Burstein-Moss shift in n-type GaAs”, *Mater. Sci. Eng. B* 60(1) (1999) 1.