

## RF-Sputtering 법을 이용한 ZnO:Al 박막의 후 열처리에 따른 특성 변화

### Effects of Post Annealing on the Properties of ZnO:Al Films Deposited by RF-Sputtering

이재형<sup>1,a</sup>, 이동진<sup>1</sup>  
(Jae-Hyeong Lee<sup>1,a</sup> and Dong-Jin Lee<sup>1</sup>)

#### Abstract

Zinc oxide (ZnO) has been widely studied for its practical applications such as transparent conduction electrodes for flat panel displays and solar cells. Especially, ZnO films show good chemical stability against hydrogen plasma, absence of toxicity, abundance in nature, and then suitable for photovoltaic applications. However, the fabrication process of thin film solar cells require a high substrate temperature and/or post heat treatment. Therefore, the layers have to withstand high temperatures, requiring an excellent stability without degrading their electronic and optical properties. In this paper, we investigated the stability of zinc oxide (ZnO) films doped with aluminum and hydrogen. Doped ZnO films were prepared by r.f. magnetron sputter and followed by heat treatment at different temperatures and for various times.

**Key Words** : TCO(Transparent conducting oxide), ZnO:Al, RF sputtering, Heat treatment

#### 1. 서 론

현재 태양전지나 평판 디스플레이 등의 투명전극과 같이 광전 소자에 사용되어지는 투명전도막(Transparent conducting oxide, TCO)는 가시광 영역에서 투명하면서 전기 비저항이 낮아 전극물질의 역할을 하는 막을 말한다. 이 투명전도막은 주로 안정성과 우수한 전기적 특성 때문에 금속산화물 박막의 한 종류인 ITO(indium tin oxide), SnO<sub>2</sub>, ZnO계를 주로 사용하고 있으며, 이 가운데 우수한 투과도(~90 %, 550 nm)와 낮은 비저항(~2×10<sup>-4</sup>) 등의 값을 갖는 ITO가 가장 많이 사용되어지고 있다[1]. 하지만 이러한 우수한 특성을 갖는 ITO는 인듐의 수급이 불안정 하고 가격이 높

은 등의 문제점이 있다. 또한 ZnO 박막보다 식각이 어렵고 디스플레이에 적용될시 약 400 °C 정도의 온도와 수소 플라즈마에 노출이 되는데, 일반적으로 ITO나 금속산화물 박막은 이러한 분위기에서 열화현상 등의 문제점을 가진 것으로 보고되고 있다[2]. 그러나 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 첨가한 ZnO:Al 박막의 경우 ITO 박막 등의 경우에 비해 비교적 저렴한 원가와 광학적 특성 및 열적 안정성도 우수한 것으로 보고되어 현재 ZnO에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[3-5].

대표적인 ZnO 박막의 증착 방법으로는 스퍼터링법(Sputtering), 진공 증착법(Vacuum evaporation), 화학 기상증착법(CVD)등의 다양한 방법이 있으나 가장 널리 사용되는 방법으로는 스퍼터링 법이 있다.

본 논문에서는 실제 태양전지나 디스플레이의 공정 시 약 300~400 °C의 온도에서 노출되는데, 이에 따른 열적 특성 변화를 관찰하기 위하여 스퍼터링 법으로 제조한 ZnO:Al 박막을 각각 300 °C와 400 °C에서 시간을 달리하여 열처리 한 후 박막의 특성 변화를 조사하였다.

1. 군산대학교 전자정보공학부  
(전북 군산시 미룡동 산 68)  
a. Corresponding Author : jhyi@kunsan.ac.kr  
접수일자 : 2008. 4. 11  
1차 심사 : 2008. 5. 20  
심사완료 : 2008. 8. 22

## 2. 실험

본 실험에서 사용된 물질은 ZnO에 2.5 wt.%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 함유된 세라믹 타겟(Superconductor Materials Inc., 99.99 %)이 사용되었으며, RF 마그네트론 스퍼터 장비를 이용하여 ZnO:Al 박막을 제조하였다.

ZnO:Al 박막 제조에 사용된 기판으로는 Corning 7059 Glass를 사용하였고, 박막 증착시 ZnO:Al 박막의 전기적 특성을 향상시키기 위해 도핑 가스로 수소를 아르곤 가스에 2.5 % 비율로 첨가하여  $3.7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항 값을 갖는 박막을 제작하였다.

### 표 1. ZnO:Al 박막의 제조 및 열처리 조건.

Table 1. Sputtering and heat treatment conditions for ZnO:Al films.

Deposition parameter	Condition
Sputtering power	170 Watt
Working pressure	2 mTorr
Gas ratio	H <sub>2</sub> /Ar (2.5 %)
Substrate temperature	Room temperature
Annealing temperature	300 °C, 400 °C
Annealing time	10 ~ 90 min

한편, 증착이 완료된 ZnO:Al 박막은 공기 중에서 열처리하였는데, 특정 가스 분위기에서보다 순수 공기 중에서 열처리를 진행하여 열적특성에서 영향을 줄 수 있는 조건들을 최소화 하였다. 또한 열처리시 현재 투명 전도막으로 가장 많이 사용되고 있는 ITO 박막도 동시에 진행하여 열적 안정성 비교 분석하였다.

표 1은 ZnO:Al 박막의 제조 조건과 열처리 조건을 나타낸 것이다.

## 3. 결과 및 검토

열처리 온도와 시간에 따른 ZnO:Al 박막의 구조적 특성을 평가하기 위해 XRD 분석과 SEM 분석을 하였다.

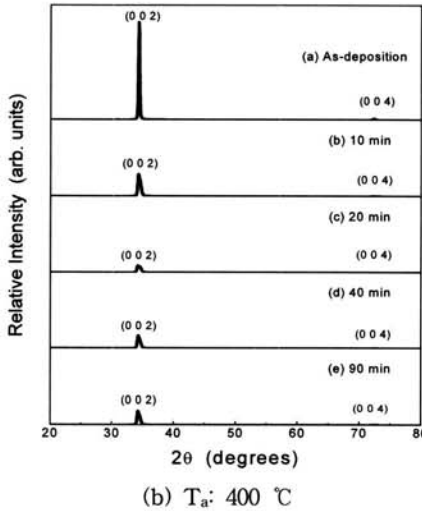
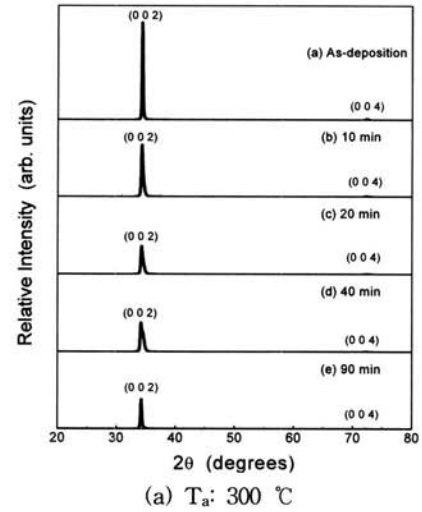


그림 1. 공기 중에서 열처리된 ZnO:Al 박막의 열처리 시간에 따른 XRD 분석 패턴.

Fig. 1. XRD patterns of ZnO:Al films annealed for different times in air.

그림 1은 공기 중에서 각각 300 °C 및 400 °C에 열처리된 ZnO:Al 박막의 열처리 시간에 따른 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. 먼저 그림 1로부터 열처리된 ZnO:Al 박막은 열처리 온도와 시간에 관계없이 (002)면의 c-축 방향으로의 우선 배향성을 지니고 있음을 알 수 있다. 하지만 열처리 시간이 점점 증가함에 따라 열처리 온도에 관계없이 피크의 세기가 줄어들는데, 이는 ZnO:Al 박막과 기판으로 사용된 유리와의 다른 열팽창계수(ZnO:

5.85 ppm/°C, glass: 9.35 ppm/°C)의 차이로 인한 기계적 응력의 영향 때문이라 생각된다. 박막에 가해지는 응력의 증가는 박막 내부의 결정 격자에 전위 등의 증가를 수반한 결정 변형을 가져올 수 있고, 이는 결정의 배향성을 감소시킬 수 있는 것이다[6]. 또한 400 °C에서 열처리된 시편의 피크 세기가 300 °C의 경우보다 작게 나타남을 볼 수 있는데, 이것은 Zn가 높은 온도로 인하여 휘발하기 시작하여 결정성이 좋지 않은 결과를 초래한 것으로 400 °C에서 Zn이 더 많이 휘발되어 평행한 방향의 압력과 기판에 수직인 방향으로 발생하는 팽창력에 기인한 기계적 응력의 영향 때문이라 사료된다.

그림 2와 그림 3은 공기 분위기의 열처리 조건에 따른 ZnO:Al 박막의 표면 SEM 분석 결과를 온도별로 구분하여 나타낸 그림이다. 열처리 시간이 증가함에 따라 입자의 크기가 조금씩 증가하고 있음을 알 수 있다. 하지만 그림 1의 XRD분석에서도 나타남과 같이 입자 크기는 증가했다라도 그림 2와 그림 3의 (a)의 열처리를 하지 않은 상태의 그림과 비교했을 때 표면이 고르지 못하고 매우 불규칙적으로 나타난 것을 볼 수 있는데 이것은 결정이 충분히 축진되지 못한 결과라 판단된다.

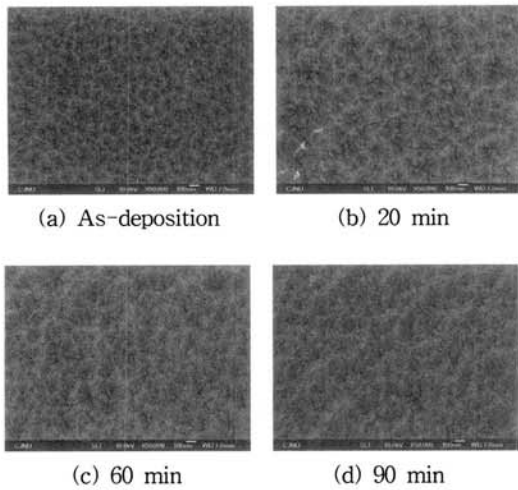


그림 2. 공기 중에서 열처리된 ZnO:Al 박막의 열처리 시간에 따른 표면 SEM 사진 ( $T_a$ : 300 °C).

Fig. 2. SEM images of ZnO:Al films annealed for different times in air ( $T_a$ : 300 °C).

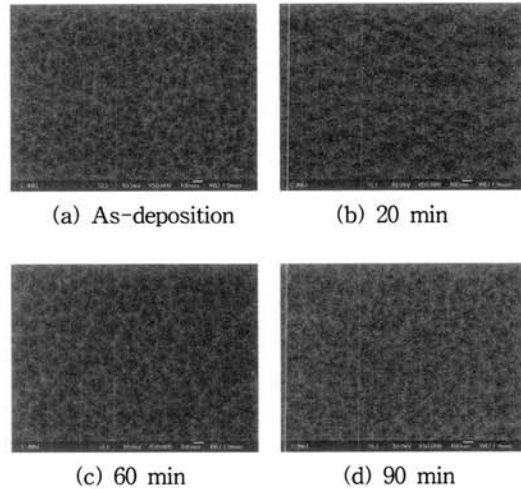


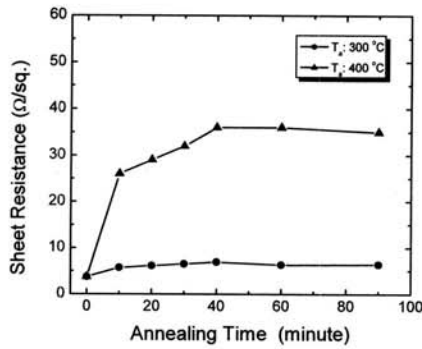
그림 3. 공기 중에서 열처리된 ZnO:Al 박막의 열처리 시간에 따른 표면 SEM 사진 ( $T_a$ : 400 °C).

Fig. 3. SEM images of ZnO:Al films annealed for different times in air ( $T_a$ : 400 °C).

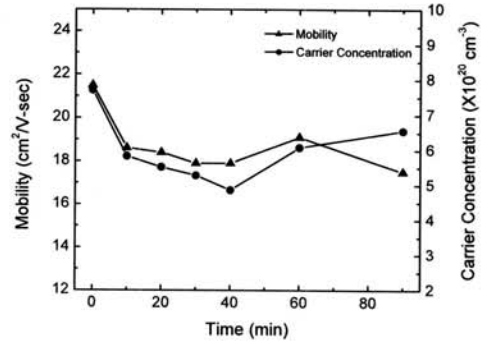
그림 4는 공기 중에서 열처리된 ITO 및 ZnO:Al 박막의 열처리 시간에 따른 면저항(sheet resistance)의 변화를 나타낸 것이다. 이때 열처리 온도는 300 °C 및 400 °C로 고정하여 열처리하였다. 면저항 종류에 관계없이 면저항은 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 커지는 것을 알 수 있다.

ZnO:Al 박막의 경우, 300 °C의 열처리 온도에서는 시간에 따라 면저항이 열처리 전의 3.7 Ω/sq.에서 서서히 증가하여 최대 열처리 시간인 90분에서는 6.4 Ω/sq.의 면저항 값을 나타낸다. 400 °C에서 열처리된 시편의 경우 면저항은 300 °C에 비해 열처리 시간에 따라 크게 증가하였다. 이것은 앞서 살펴본 구조적 분석에서와 일치하는 결과로서 온도의 상승이 결정성의 저하를 일으켜 ZnO:Al 박막의 전기전도 메커니즘의 중요한 요소인 점 결함(pointing defect)을 감소시켜 저항이 이처럼 크게 증가한 것으로 생각된다. ITO 박막의 경우도 ZnO:Al 박막과 마찬가지로 저항의 증가 변화가 있었다. 그 중 300 °C의 경우 최고 12 Ω/sq.의 면저항률을 보여 오히려 ZnO:Al 박막의 전기적 특성보다 좋지 않았지만 400 °C에서는 ZnO:Al 박막보다 약간 적은 증가폭을 보였다.

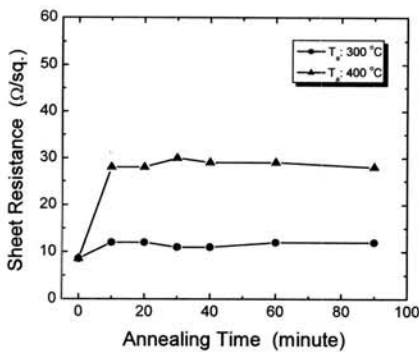
한편, 그림 4에서의 열처리 시간에 따른 ZnO:Al



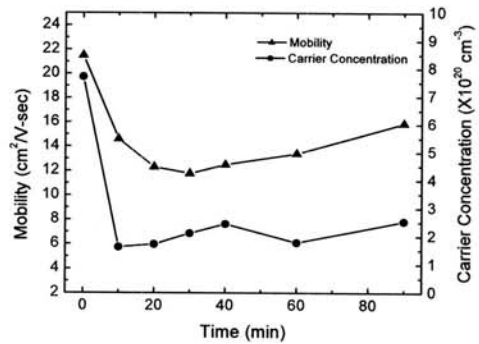
(a) ZnO:Al films



(a) 300 °C



(b) ITO films



(b) 400 °C

그림 4. 공기 중에서 열처리된 ITO 박막 및 ZnO:Al 박막의 열처리 시간에 따른 면저항 변화.

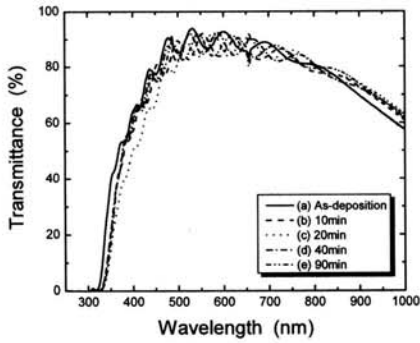
Fig. 4. Dependence of annealing time on the sheet resistance of ITO and ZnO:Al films. The samples were annealed at 300 °C and 400 °C in air atmosphere.

그림 5. 공기 중에서 열처리된 ZnO:Al 박막의 열처리 시간에 따른 캐리어 농도 및 홀이동도 변화.

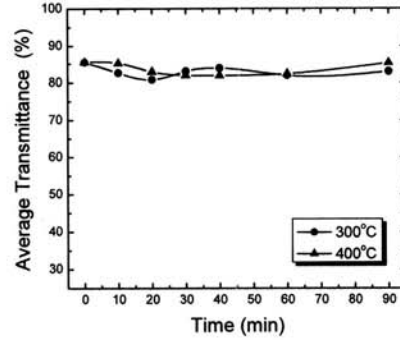
Fig. 5. Hall mobility and carrier concentration of ZnO:Al films annealed for different times in air.

박막의 면저항의 변화 원인을 조사하기 위해 전기적 특성 중 캐리어 농도와 홀이동도를 측정하여 그림 5에 나타내었다. 보통 ZnO의 결정립계에는 음전하를 가진 산소 공공(Oxygen vacancy)들이 위치하여 이들을 결정립계 인근의 고갈층(depletion region)을 형성함으로써 캐리어 농도의 감소와 홀이동도를 방해하는 원인으로 작용한다. 즉, 이러한 산소 공공(Oxygen vacancy)이 공기 중 분위기의 열처리 공정시 제거가 되지 못하여 그림 5와 같은 결과가 나타난 것이라 생각된다[1].

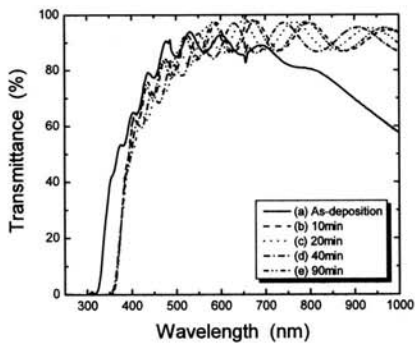
그림 6은 공기 중에서 300 °C 및 400 °C의 온도로 열처리된 ZnO:Al 박막의 광투과율을 열처리 시간에 따라 나타낸 것이고, 그림 7은 ZnO:Al 및 ITO 박막의 400~700 nm 범위에서의 평균 광투과율을 나타낸 것이다. 먼저 ZnO:Al 박막의 경우 모든 시편에서 80~85 %의 투과도를 나타내고 있으며, ITO 박막은 이보다 약간 높은 약 90 % 정도의 광투과율을 보여주고 있다. 투과율의 수치만 보면 ITO 박막이 ZnO:Al 박막보다 높지만, ZnO:Al 박막 역시 ITO와 유사하게 열처리 온도나 시간에 관계없이 비교적 높은 광투과율을 유지하고 있음



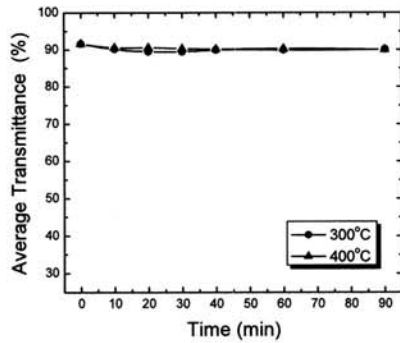
(a)  $T_a$ : 300 °C



(a) ZnO:Al films



(b)  $T_a$ : 400 °C



(b) ITO films

그림 6. 공기 중에서 열처리된 ZnO:Al 박막의 열처리 시간에 따른 광투과율.

Fig. 6. Optical transmittance of ZnO:Al films annealed for different times in air.

을 볼 수 있다. ZnO:Al 박막의 광투과율은 열처리 분위기를 수소나 산소, 아르곤 등의 가스를 주입하여 개선을 시킬 수 있다. 한편, 공기 중에서 열처리된 ZnO:Al 박막의 표면 색깔이 열처리 전에 비해 약간 노란색으로 변하는 것을 육안으로 관찰할 수 있었는데, 이것은 열처리시 공기 중의 산소가 ZnO:Al 박막과 화학적인 결합을 통하여 광투과율을 변화시키기 때문으로 생각된다. 유사한 현상을 ITO 박막에서도 확인할 수 있었다.

일반적으로 상온에서 성장시킨 ZnO:Al 및 ITO와 같은 산화막은 대부분 화학양론적인 조성을 갖지 못하고 다수의 산소 공공(vacancy)이 존재하게 된다. 이 산소 공공은 n형 도펀트 역할을 하지만

그림 7. 공기에서 열처리된 ZnO:Al 및 ITO 박막의 평균 광투과율.

Fig. 7. Average transmittance of ZnO:Al and ITO films annealed for different times in air.

광학적 특성으로 볼 때 밴드 갭(band gap)내 불순물 준위 (impurity level)를 형성함으로 광학적 특성을 저해하게 된다. 이러한 산소 공공을 줄이기 위해서는 열처리 분위기에 산소 가스를 주입함으로써 산화막에 존재하고 있는 산소 공공을 산소로 치환시켜 공공의 수를 감소시킴으로 개선시킬 수 있으리라 판단된다.

#### 4. 결론

투명 전도막을 태양전지나 디스플레이 등의 투

명 전극으로 사용할 때 실제 공정 분위기나 온도에서의 열적 안정성이 중요하다. 본 연구에서는 기존의 ITO 박막을 대체할 수 있는 ZnO:Al 박막을 박막 태양전지 제작 공정 온도에 해당하는 300~400 °C의 온도에서 열처리하고, 그 특성 변화를 조사하였다. 또한 비교를 위해 현재 투명 전도막으로 가장 많이 사용되고 있는 ITO 박막을 동일한 조건에서 열처리하였다. 열처리 분위기는 공기 중에서 실시하였다.

열처리된 ZnO:Al 박막들의 XRD 분석 결과 열처리 온도 및 시간에 관계없이 모두 (002) 방향의 우선 방향을 갖는 것으로 확인되었고, 이 면 방향으로의 피크 세기는 열처리 시간이 증가함에 따라 점차 감소하였다. 또한 SEM 분석을 통해 결정립의 크기가 다소 증가하였지만 결정화가 완전히 촉진되지 못해 고르지 않고 매우 불규칙적으로 나타났다. 이러한 변화는 전기적 특성에 영향을 미친 것을 알 수 있었다. 300 °C의 온도에서 열처리된 ZnO:Al 및 ITO 박막의 면저항은 열처리 전에 비해 다소 증가하였으나 열처리 시간에 따른 큰 변화는 관찰되지 않았다. 그러나 열처리 온도가 400 °C인 경우, 물질의 종류에 관계없이 열처리에 의해 면저항이 크게 증가하였다. 열처리 시간에 따른 ZnO:Al 및 ITO 박막의 열적 안정성은 300 °C의 열처리 온도에서는 큰 차이가 없었으나, 400 °C에서는 ITO 박막이 비교적 우수한 특성을 나타내었다. 한편, ZnO:Al 박막의 광 투과율은 평균 80 %에서 85 %의 투과도를 나타내고 있다.

위와 같은 결과들로부터 ZnO:Al 박막이 현재 투명 전도막의 재료로 가장 많이 사용되는 ITO를 대체할 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 산업자원부 신재생에너지기술개발사업의 일환 (R-2005-7-147)으로 수행되었습니다.

## 참고 문헌

- [1] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, and C. Jagadish, "Semiconducting Transparent Thin Films", Insitute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1995.
- [2] T. Minami, H. Sato, H. Nato, and S. Takada, "Heat treatment in Hydrogen gas and plasma for transparent conduction oxide films such as ZnO, SnO<sub>2</sub> and indium tin oxide", Thin Solid Films, Vol. 176, p. 227, 1989.
- [3] S. Takata, T. Minami, and H. Nato, "The stability of aluminium-doped ZnO transparent electrodes fabricated by sputtering", Thin Solid Films, Vol. 135, p. 184, 1986.
- [4] 이동진, 이재형, 주정훈, 이종인, 정학기, 정동수, 송준태, "Polyimide 기판을 이용한 ZnO:Al 박막 특성에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 20권, 8호, p. 666, 2007.
- [5] 김봉석, 이규일, 강현일, 이태용, 오수영, 이종환, 송준태, "다층박막을 이용한 Ga-doped ZnO 투명전도막의 특성", 전기전자재료학회논문지, 20권, 12호, p. 1044, 2007.
- [6] F. C. M. VanDe Pol, F. R. Blom, and TH. J. A. Popma, "R.f. planar magnetron sputtered ZnO films I: Structural properties", Thin Solid Film, Vol. 204, p. 349, 1991.