


RF 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 증착한 AGZO 박막의 Ar 유량에 따른 구조적, 전기적, 광학적 특성

장석현, 김덕규 

원광대학교 전기공학과

Structural, Electrical, and Optical Properties of AGZO Thin Films Using RF Magnetron Sputtering System Under Ar Flow Rates

Seok-Hyeon Jang and Deok Kyu Kim

Department of Electrical Engineering, Wonkwang University, Iksan 54538, Korea

(Received August 20, 2021; Revised September 17, 2021; Accepted September 23, 2021)

Abstract: AGZO thin films were deposited on glass substrates using RF magnetron sputtering system under Ar flow rates, and their structural, electrical, and optical properties were analyzed systematically. As a result of the XRD pattern, the peak of the (002) ($2\theta \approx 33.7^\circ$) orientation was observed, and it was found to have a hexagonal wurtzite structure. The sheet resistance of Ar 5 sccm was $3.073 \times 10^2 \Omega/\text{sq}$ and showed the best electrical properties because of the improvement of mobility due to the increase of the grain size and the variation of RMS roughness. In addition, the average transmittance was more than 90% for all samples, which demonstrated good optical properties. It is expected that the TCO characteristics can be improved by controlling Ar flow rates, and this will increase the efficiency of photoelectronic devices such as OLED and solar cells.

Keywords: RF magnetron sputtering, AGZO thin film, Mobility, Grain size, RMS roughness

1. 서론

투명 전도성 산화물(transparent conductive oxide, TCO)은 OLED (organic light emitting diode), LED (light emitting diode) 등의 디스플레이와 태양전지의 투명전극으로 널리 연구되어 왔다. TCO는 비저항 $10^{-3} \Omega\text{cm}$ 이하, 550 nm의 가시광선 영역에서 평균 투과율 80% 이상, 전기전도도 1,000 S/m 이상의 조건을 만족해야 한다 [1]. 대표적인 TCO인 ITO (indium tin oxide)는 낮은 전

기저항성과 높은 투과율을 가지고 있다. 하지만 In의 독성과 매장량 한계에 따른 가격 상승, 그리고 ITO 박막의 유연하지 못한 특성 때문에 대체할 재료가 필요했다 [2]. 이 단점을 극복할 수 있는 대체 재료 중 하나인 ZnO는 매장량이 많아 비용이 저렴하고, 독성이 없으며, 구부러지거나 휘어져도 갈라지는 현상 없이 유연하다는 특성이 있다 [3]. 또한 약 3.4 eV의 밴드 갭을 갖는 n-type 반도체로써 광전 소자로 사용하기 위한 장점을 많이 가지고 있다 [4]. 하지만 ZnO는 전기적 특성이 낮다는 단점이 있다. 이는 ZnO에 B, Al, Ga 등의 3족 원소를 도핑함으로써 이 단점을 극복할 수 있다. 대표적으로 Al이 도핑된 ZnO (AZO)와 Ga이 도핑된 ZnO (GZO)가 있으며, AZO의 경우 전기적, 광학적 특성이 우수하며, 매장량이 풍부해 비용이 저렴하고 제조의 용이성을 가지고 있다는 장점이 있고, GZO의 경우

✉ Deok Kyu Kim; dkkim17@wku.ac.kr

Copyright ©2022 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

AZO보다 산화에 대한 저항이 강하고, 결합 길이가 짧아 결합 발생이 적다는 장점이 있다 [5,6]. Kang은 스퍼터링으로 제조한 AGZO 박막의 열처리 특성을 보고하였고 Lin은 AZO, GZO, AGZO 박막의 태양전지 TCO의 특성을 비교하였다 [7,8]. 하지만 Ar 유량에 따른 AGZO 박막의 특성 변화에 대한 연구들은 아직 많지 않은 상황이다.

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여, Al과 Ga이 함께 도핑된 ZnO (AGZO) 박막을 유리기판 위에 증착시켜 제작하였고, 제작된 AGZO 박막의 Ar 유량에 따른 구조적, 전기적, 광학적 특성을 분석했다.

2. 실험 방법

본 논문에 사용된 기판은 Eagle XG glass를 사용했고, 표면의 불순물 제거를 위해 sulfuric acid peroxide mixture (SPM) 클리닝 과정을 거쳤다. AGZO 박막은 RF 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 6인치 유리기판 위에 150 nm 두께로 증착되었다. 이때 사용한 타겟은 3인치 AGZO (ZnO:Al₂O₃:Ga₂O₃=96:2:2 wt%) 타겟을 사용하였다. 박막 제조 시 외부로부터 오염을 최소화하기 위해 오일펌프, 터보펌프를 사용하여 챔버 내의 초기 진공도를 약 5×10⁻⁷ Torr로 유지시켰다. 챔버 내 공정 압력을 1 mTorr, RF power를 150 W로 고정시켰으며 power density는 3.289 W/cm²이다. Ar 유량은 MFC (mass flow controller)를 사용하여 5 sccm, 15 sccm, 25 sccm으로 주입함으로써 공정 조건을 설정하였다. 표 1에 AGZO 박막의 증착 공정 조건에 대한 내용을 나타냈다.

박막의 결정성 및 결정 크기를 확인하기 위해 XRD (X-ray diffraction, Panalytical/X'Pert PRO)를 사용했고, 이때, X-ray 파장은 Cu-Kα (1.54060 Å)를 사용했다. 표면 형상 및 거칠기는 AFM (atomic force microscope,

Probes, PICOStation)을 이용해 측정범위를 4 μm × 4 μm로 정하여 분석했다. AGZO 박막의 면저항과 이동도 특성을 측정하기 위해 hall 효과 측정 장치(ECOPIA, HMS-3000)를 이용했으며, AGZO의 가시광선 영역의 평균 투과율을 측정 및 분석하기 위해 UV/Vis spectroscopy (SIMADZU, UV-1900)를 이용했다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ar 유량에 따른 AGZO 박막의 XRD 패턴을 보여준다. Ar 유량에 상관없이 main peak는 2θ ≈ 33.7°에서 나타났으며, (002) 배향성을 가졌다. 이는 기판에 수직 방향인 c-축을 따라 결정이 성장되었으며, hexagonal wurtzite 구조(ICDD card no.01-089-1397)를 가졌다는 것을 의미한다. Ar 유량이 5 sccm, 15 sccm, 25 sccm 일 때, FWHM (full width at half maximum)은 각각 0.384°, 0.384°, 0.48°였으며, Ar 유량이 25 sccm에서 5 sccm으로 감소함에 따라 (002) peak 강도가 증가하는 경향을 보였다. 이것은 Ar 유량이 감소함에 따라 AGZO 박막의 결정성이 향상됨을 의미한다. 플라즈마 내에 남아 있는 Ar 이온의 수가 적기 때문에 스퍼터된 Al 또는 Ga 원자 또는 이온들이 플라즈마 내의 Ar 이온과 충돌하는 양이 줄어들어 충분한 에너지를 가지고 유리기판에 도달하여 원활하게 결정 성장이 이루어졌기 때문으로 사료된다 [9]. Grain size는 아래 식 (1) Scherrer식을 이용해 계산했다 [10].

$$D = (0.9 \cdot \lambda) / (\beta \cdot \cos \theta) \text{ [nm]} \quad (1)$$

Table 1. Conditions of RF magnetron sputtering system.

Classification	Unit	Value
Substrate		Eagle XG glass
Target	wt%	ZnO:Al ₂ O ₃ :Ga ₂ O ₃ =96:2:2
Base pressure	Torr	5×10 ⁻⁷
Working pressure	Torr	1×10 ⁻³
Power	W	150
Ar flow rate	sccm	5, 15, 25
Thickness	nm	150

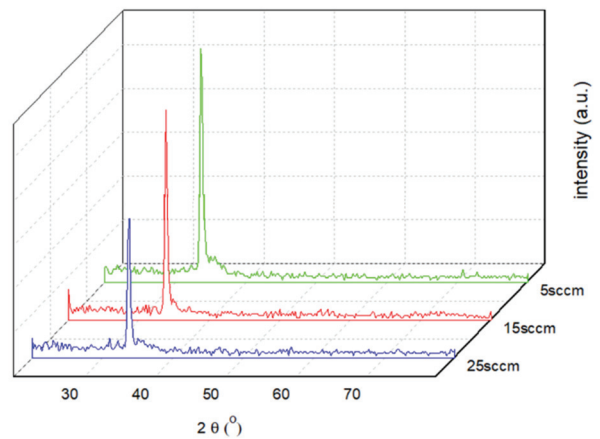


Fig. 1. XRD pattern of AGZO thin films for Ar flow rates.

여기서 D 는 grain size, λ 는 X-ray 파장, β 는 FWHM, θ 는 X-ray 입사각을 의미한다. Ar 유량이 5 sccm, 15 sccm, 25 sccm일 때, 각각 39.402 nm, 39.419 nm, 31.526 nm의 결과를 얻을 수 있었다. Grain size는 Ar 유량이 25 sccm일 때, 가장 작았으며, 5 sccm, 15 sccm에서는 비슷한 크기를 가진 것을 확인했다. 또한, (002) peak 강도, FWHM, grain size 변화를 통해 AGZO 박막의 결정성이 Ar 유량에 의해 영향을 받는다는 것을 확인했다.

그림 2는 Ar 유량에 따른 AFM 이미지를 나타낸 그림이다. AGZO 샘플의 표면 형상을 통해서 조밀한 결정립들로 성장되었음을 알 수 있었다. Ar 유량이 5 sccm, 15 sccm, 25 sccm에서 RMS 거칠기는 각각 3.409 nm, 4.819 nm, 2.712 nm의 결과를 보였고, 이번 실험에서는 Ar 유량에 따른 AGZO 박막의 표면 거칠기에 일정한 경향성은 나타나지 않았다. 또한, XRD에서 계산된 grain size와도 다른 경향성을 보이고 있다. 표 2는 Ar 유량에 따른 RMS 거칠기와 grain size의 값을 나타냈다. 하지만 5 nm 이하의 표면 거칠기는 디스플레이에 적용 가능한 수준으로 판단된다 [11].

그림 3은 Ar 유량에 따른 면저항, 이동도, 캐리어 농도 변화를 나타낸 그림이다. Ar 유량이 5 sccm, 15 sccm, 25 sccm에서 면저항은 각각 $3.073 \times 10^2 \Omega/\text{sq}$, $3.390 \times 10^2 \Omega/\text{sq}$, $5.459 \times 10^2 \Omega/\text{sq}$ 이며, 이동도는 각각 $3.80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $3.76 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $3.33 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이었다. 또한 캐리어 농도는 각각 $3.96 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $3.12 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $2.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 이었다. 이 면저항 값은 AZO, GZO 박막의 연구 결과들과 유사한 수준을 보이고 있다 [6]. Ar 유량이 감소하면서 면저

Table 2. RMS roughness and grain size of AGZO thin films for Ar flow rates.

Ar flow rate	RMS roughness	Grain size
5 sccm	3.409 nm	39.402 nm
15 sccm	4.819 nm	39.419 nm
25 sccm	2.712 nm	31.526 nm

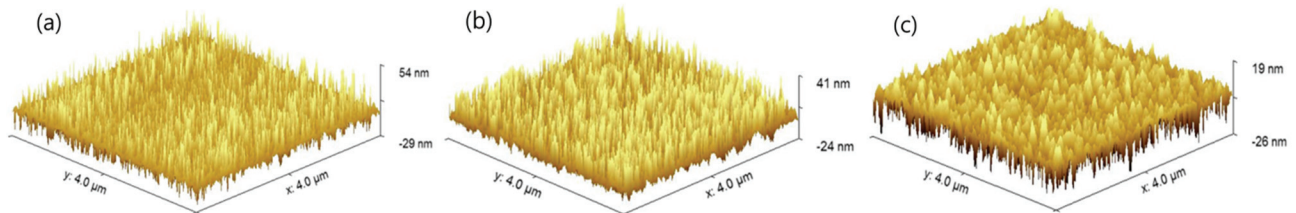


Fig. 2. AFM 3D images of AGZO thin films for Ar flow rate of (a) 5 sccm, (b) 15 sccm, and (c) 25 sccm.

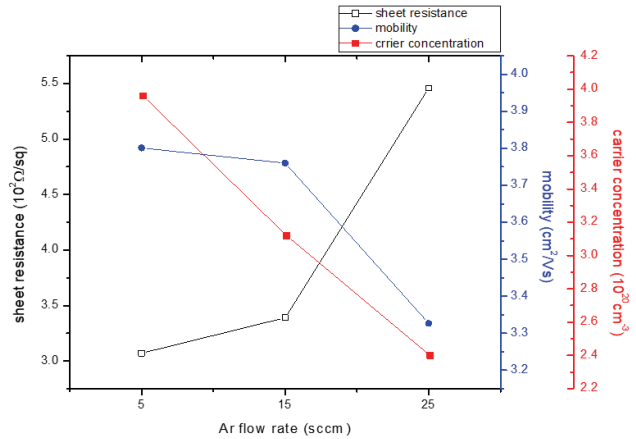


Fig. 3. Carrier concentration, mobility and sheet resistance of AGZO thin films for Ar flow rates.

항은 감소하고 이동도는 증가하고 있는데, 이는 grain size와 RMS 거칠기에 의한 것으로 판단된다. 즉, grain size가 증가하면 결정립 내 캐리어의 평균자유행로가 증가함으로써 이동도가 증가하게 되어 면저항이 감소하게 된다 [8]. 또한, grain boundary도 감소하여 캐리어 산란이 줄어들어 이동도가 향상된다 [12]. 가장 낮은 면저항은 5 sccm에서 얻을 수 있었다. 하지만 grain size는 Ar 유량이 5 sccm과 15 sccm에서 비슷한 크기를 보이고 있으나 이동도는 Ar 유량이 5 sccm에서 가장 큰 값을 보였다. 이는 Ar 유량이 15 sccm에서의 RMS 거칠기가 5 sccm에서보다 더 크기 때문으로 판단된다. 즉, RMS 거칠기가 커지면 표면에서의 불순물 흡착이 많아져 캐리어의 이동을 방해하게 되어 이동도가 감소하게 된다 [13]. 따라서, Ar 유량 5 sccm에서 가장 낮은 면저항을 보이는 이유는 grain size와 RMS 거칠기에 의한 것으로 판단된다. 또한, Ar 유량 변화가 AGZO 박막의 전기적인 특성에 상당한 영향이 있음을 확인했다.

그림 4는 Ar 유량에 따른 투과율을 나타낸 그림이다. 가시광선 영역(400~800 nm)의 모든 샘플에서 유리기판을 포함한 평균 투과율은 90% 이상의 양호한 특성을 보였고

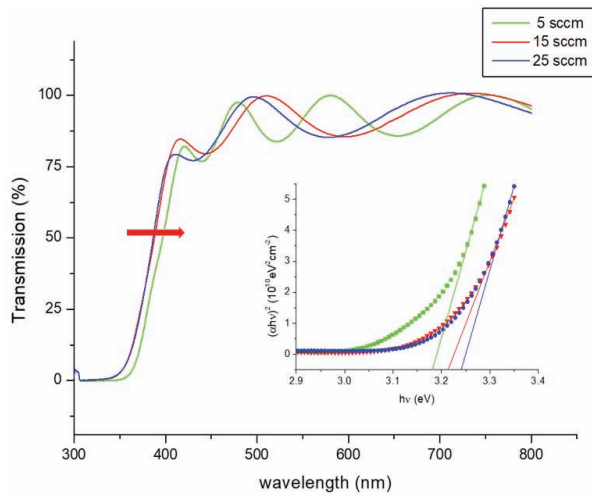


Fig. 4. Transmission of AGZO thin films for Ar flow rates and relationship between $(ahv)^2$ and hv .

Ar 유량에 따른 일정한 경향성은 보이지 않았다. 또한, 약 370 nm에서 급격한 광흡수 현상이 일어나고 있으며, 흡수 엣지는 Ar 유량이 25 sccm에서 5 sccm으로 감소함에 따라 파장이 긴 쪽으로 이동하였다. 이러한 광학적 특성을 보이는 것도 grain size에 의한 것으로 판단되며, grain size가 증가할수록 흡수 엣지는 장파장 쪽으로 이동한다고 보고되었다 [14-16]. 그림 4의 삽입한 그림은 파장 이동을 확인하기 위해 $(ahv)^2$ 와 hv 의 관계를 아래 식 (2)를 이용하였다 [17].

$$(ahv)^2 = A_0^2(hv - E_g)^2 \quad (2)$$

이때 α 는 흡수계수, T 는 평균 투과율, d 는 두께, A_0 는 상수, hv 는 입사광의 광전자 에너지, E_g 는 band gap을 의미한다. $(ahv)^2$ 와 hv 의 관계를 살펴보면 Ar 유량이 감소함에 따라 band gap이 감소하는 경향성을 보였다. 하지만 90% 이상의 높은 평균 투과율을 갖는 AGZO 박막은 광전자 소자에 충분히 응용 가능한 것으로 보인다.

그림 5는 Ar 유량에 따른 AGZO 박막의 FOM (figure of merit)를 보여준다. FOM은 아래 식 (3)의 Haacke식을 이용하여 계산하였다 [18].

$$\Phi = T_a^{10} / R_s [\Omega^{-1}\text{sq}] \quad (3)$$

여기서 Φ 는 FOM, T_a 는 가시광선 영역에서의 평균 투과율, R_s 는 면저항이다. FOM을 통해 TCO의 종합적인 특성을 파악할 수 있다. Ar 유량이 5 sccm, 15 sccm, 25 sccm

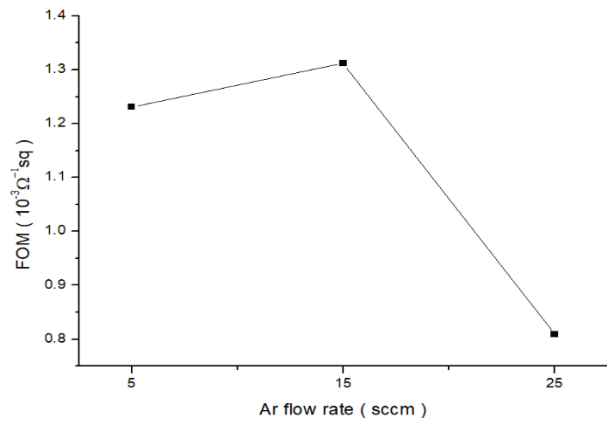


Fig. 5. Figure of merit of AGZO thin films for Ar flow rates.

에서 각각 $1.231 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{sq}$, $1.311 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{sq}$, $0.809 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{sq}$ 의 값을 가졌다. Ar 유량이 15 sccm에서 가장 좋은 FOM을 보이고 있다. 면저항은 5 sccm에서 가장 좋았으나 높은 평균 투과율의 영향으로 15 sccm에서 가장 높은 FOM을 보인 것으로 판단된다.

4. 결론

AGZO 박막이 RF 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용해 유리기판 위에 증착되었고, Ar 가스 유량에 따른 구조적, 전기적, 광학적 특성 변화를 연구하였다. Ar 유량이 감소할수록 결정성은 향상되었다. Ar 유량이 5 sccm일 때, 면저항이 $3.073 \times 10^2 \Omega/\text{sq}$ 로 가장 낮았는데 이는 grain size의 증가와 RMS 거칠기 변화에 의해 이동도 증가 및 면저항 감소가 나타난 것으로 보인다. 또한, 평균 투과율은 90% 이상의 양호한 특성을 보였고 Ar 유량에 따른 일정한 경향성은 보이지 않았다. 성능지수는 15 sccm에서 가장 높은 값을 나타냈다. 따라서 ITO 박막의 대체재로써 활용하기에 적합하며, OLED, LED, flexible devices 등 광전 소자에 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

ORCID

Deok Kyu Kim

<https://orcid.org/0000-0002-1410-4148>

감사의 글

이 논문은 2020학년도 원광대학교의 교비지원에 의해 수행됨.

REFERENCES

- [1] K. M. Kim, E. M. Jin, and C. B. Park, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **19**, 901 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2006.19.10.901>]
- [2] J. B. Park, J. Y. Hwang, D. S. Seo, S. K. Park, D. G. Moon, and J. I. Han, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **16**, 1115 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2003.16.12.1115>]
- [3] M. H. Chung, S. Kim, D. Yoo, and J. H. Kim, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 242 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.14478/ace.2014.1013>]
- [4] S. M. Lee, H. B. Kim, and S. Y. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **28**, 185 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2015.28.3.185>]
- [5] S. K. Sahoo, C. A. Gupta, and U. P. Singh, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **27**, 7161 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4679-y>]
- [6] S. H. Jeong and J. B. Boo, *Thin Solid Films*, **447**, 105 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.09.031>]
- [7] J. H. Kang, M. H. Lee, D. W. Kim, Y. S. Lim, W. S. Seo, and H. J. Choi, *Curr. Appl. Phys.*, **11**, S333 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.01.014>]
- [8] Y. C. Lin, T. Y. Chen, L. C. Wang, and S. Y. Lien, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, H599 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1149/2.108206jes>]
- [9] S. H. Cho, S. J. Kim, Y. S. Jo, and S. H. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **19**, 3854 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16268>]
- [10] F. Lu, X. G. Zhou, C. H. Xu, and L. S. Wen, *Phys. Procedia*, **32**, 135 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2012.03.530>]
- [11] H. R. An, S. H. Baek, I. K. Park, and H. J. Ahn, *Korean J. Mater. Res.*, **23**, 469 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.3740/MRSK.2013.23.8.469>]
- [12] W. Water and S. Y. Chu, *Mater. Lett.*, **55**, 67 (2002). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00621-8](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00621-8)]
- [13] S. Ghosh, A. Sarkar, S. Chaudhuri, and A. K. Pal, *Thin Solid Films*, **205**, 64 (1991). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90472-A](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90472-A)]
- [14] J. A. Jeong, H. S. Shin, K. H. Choi, and H. K. Kim, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, 465403 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/46/465403>]
- [15] J. Liu, W. Zhang, D. Song, Q. Ma, L. Zhang, H. Zhang, X. Ma, and H. Song, *Ceram. Int.*, **40**, 12905 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.150>]
- [16] P. Tyagi and A. G. Vedeshwar, *Bull. Mater. Sci.*, **24**, 297 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02704925>]
- [17] Y. Liu and S. Zhu, *Results Phys.*, **14**, 102514 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102514>]
- [18] H. L. Shen, H. Zhang, L. F. Lu, F. Jiang, and C. Yang, *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, **20**, 44 (2010). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60005-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60005-7)]