

## 플라즈마 표면 처리에 따른 AZO 박막의 특성 변화

우종창, 김관하 

대덕대학교 반도체자동화과

### Characterization of AZO Thin Film by Plasma Surface Treatment

Jong-Chang Woo and Gwan-Ha Kim

Department of Semiconductor Automation, Daeduk University, Daejeon 34111, Korea

(Received December 19, 2018; Revised January 9, 2019; Accepted January 21, 2019)

**Abstract:** There is a need for the development of transparent conductive materials that are economical and environmentally friendly with exhibit low resistivity and high transmittance in the visible spectrum. In this study, the deposition rate and uniformity of Al-doped ZnO-thin films were improved by changing the Z-motion of the sputtering system. The deposition rate and the uniformity were determined to be 3.44 nm/min and 1.23%, respectively, under the 10 mm Z-motion condition. During O<sub>2</sub> plasma treatment, the intrusion-type metal elements in the thin film were reduced, which contributed to an oxygen vacancy reduction in addition to structural stabilization. Moreover, the sheet resistance was more easily saturated.

**Keywords:** AZO thin film, Al-doped ZnO, Plasma surface treatment, Sheet resistance, Magnetron sputtering system

### 1. 서론

최근 투명 전도성 산화물 전극은 디스플레이, 태양 전지, 광전자 소자 등 다양한 분야에서 폭넓게 사용되고 있다. 투명 전도성 물질(transparent conducting oxide, TCO)로는 ITO (indium tin oxide)가 작은 비저항, 높은 일함수, 가시광 영역의 높은 투과율 등의 특성을 보여 가장 많이 사용하나 ITO의 원료 물질은 인듐의 희소성으로 인한 가격 상승, 독성, 저온 증착의 어려움 등을 가지고 있어 보다 저렴하고 독성이 없는 새로운 TCO 개발이 필요하다 [1]. ITO를 대체할 수 있는 새로운 물질들로는 ZnO에 Al이나, Ga, In 등을 첨가한 AZO, GZO, IZO, IGZO 등이 연구되고 있다 [2-5]. 특히 ZnO를 기반으로 하는 TCO 물질은 매장

량이 풍부하여 원자재 가격이 상대적으로 저렴하고 친환경적이라는 장점과 작은 비저항, 가시광 영역의 높은 투과율을 보여 ITO를 대체할 가장 유망한 물질로 연구되고 있다 [6].

한편, 화학양론 조성을 만족하는 ZnO는 캐리어의 밀도가 매우 낮아 절연체의 성질을 가지지만 Al, Ga, In 등의 첨가를 통하여 화학적 조성을 제어하여 전기 전도성을 부여할 수 있으며 습식 세정, UV 오존, 플라즈마 처리를 통하여 표면을 적절히 제어하여 전도성 산화막의 표면 유기물 제거, 표면의 거칠기 제어, 화학적 조성 제어를 통하여 소자의 성능 향상을 가져왔다. 그러나 사용 시간에 따라 표면 상태의 변화에 따른 면저항 등의 경시변화 특성을 보이며 이는 touch panel 응용 시 검출 위치의 재현성 및 구동 특성에 문제를 야기할 수 있어 보정이 필요하여 경시변화에 대한 연구가 필요한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 AZO 박막의 증착 특성 및 균일도 개선을 위하여 스퍼터링 시스템의 Z-motion 변경에 따른 증착률 및 균일도에 대한 특성을 살펴보고

✉ Gwan-Ha Kim; [gwanha@ddu.ac.kr](mailto:gwanha@ddu.ac.kr)

박막의 구조적 특성을 확인하기 위하여 주사전자현미경을 이용하여 분석을 진행하였다. 증착된 박막의 경시 변화 및 표면 개질 특성 확인을 위하여 플라즈마 처리 조건에 따른 면저항 및 투과율, 반사율 특성을 분석하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 기판으로는 증착률 및 균일도 확인, 구조적 특성 분석, 경시 변화 특성 측정을 위하여 6인치 P-type (100) 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며, 투과율 및 반사율 특성 측정을 위하여 soda lime glass를 사용하였다. 기판은 SC1 용액을 이용하여 세정하고 고압의 질소 가스를 이용하여 건조하였다. AZO 박막은  $Al_2O_3$ 가 2 wt% 도핑된 타겟을 사용하여 그림 1과 같은 RF magnetron sputtering 방법으로 증착하였다. 세부 공정 조건은 그림 1과 같으며 AZO 타겟 표면의 불순물을 제거하기 위해 pre-sputtering을 5분간 수행하였다.

박막 증착 후 두께 측정을 위하여 (주)엘립소테크놀러지

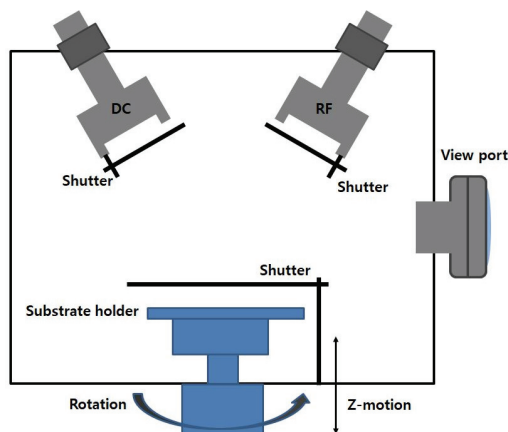


Fig. 1. Schematic drawing of sputtering system.

Table 1. Process parameter & conditions.

Process parameter	Conditions
Cathode	RF
Base pressure	$4.5 \times 10^{-6}$ Torr
Process pressure	$5.0 \times 10^{-3}$ Torr
Ar flow rate	30 sccm
RF power	80 W
Rotation	5 rpm
Z-motion	0, 5, 10, 15 mm

사의 Elli-SE 모델의 엘립소미터를 이용하였으며 Ashing 시스템을 이용하여 플라즈마 처리하였다. Ashing 시스템은 유도결합 플라즈마 타입이며, Ar,  $O_2$  각각 50 sccm의 가스 유량, 150 W의 RF power를 인가하고, 공정 시간은 60 sec 진행하였다. 면저항 측정은 (주)에이아이티사의 CMT-SR2000N 모델의 4-point probe를 이용하였으며, 박막의 구조 분석을 위하여 JEOL사의 JEM-2100F 모델의 주사전자현미경을 사용하였다. 투과율, 반사율은 Hitachi사의 U-3100 모델의 UV-VIR-NIR spectrophotometer를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2에 기판과 RF gun의 거리를 조절할 수 있는 Z-motion 변화에 따른 AZO 박막의 증착률 및 균일도를 나타내었다. Z-motion이 0에서 15 mm로 변화하는 것은 기판과 RF gun의 간격이 가까워짐을 의미하며, AZO 박막의 두께는 6인치 기판에서 측정한 결과를 box plot으로 나타내었다. Z-motion이 0에서 15 mm로 증가함에 따라 증착률은 3.03에서 3.41 nm/min으로 변화하였으며 10 mm에서 3.44 nm/min으로 최대치를 보였다. 증착 균일도는 5.26에서 0.86%로 개선되었다. 이는 경사지게 설치된 RF gun과 기판 크기 대비 작은 방전 영역을 가지는 플라즈마로 인하여 기판 상에 균일한 플라즈마가 형성되지 못하게 되고 이를 보상하려 기판은 회전시키게 되나 기판 중심부와 가장자리 부분의 보상이 충분하지 않았기 때문이다. 기판의 중심부와 가장자리 부분의 플라즈마 노출을 균일하게 하기 위하여 Z-motion 조건을 변화하였으며 10 mm 조건에서 증착률 3.44 nm/min, 균일도 1.23%를 확인

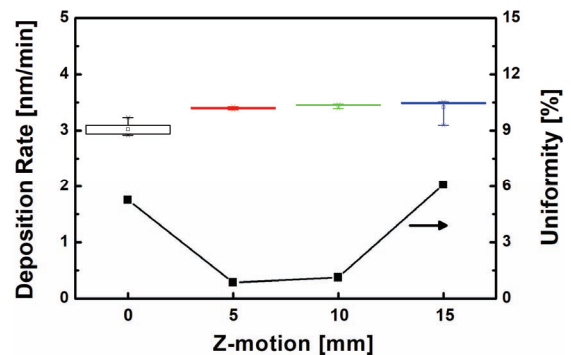


Fig. 2. Deposition rate and uniformity of AZO thin film as a function of Z-motion.

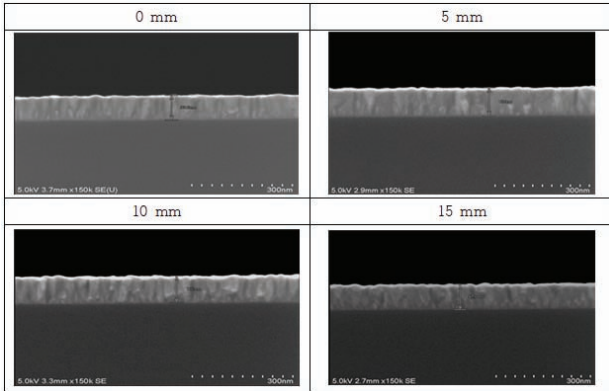


Fig. 3. SEM image of AZO thin film as a function of Z-motion.

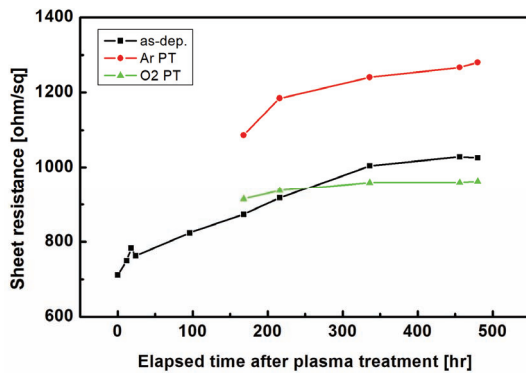


Fig. 4. Sheet resistance of AZO thin film as a function of elapsed time.

할 수 있었다.

그림 3은 Z-motion 변화에 따른 AZO 박막의 단면 사진이다. 모든 조건에서 결정립을 관찰할 수 있었고 이는 스퍼터링 증착 시 수십 eV의 저에너지 이온 입자의 충돌에 의한 것으로 보고되고 있다 [7]. 스퍼터링 증착 시 온도를 증가시키거나 후열처리를 통하여 입자 크기를 조절할 수 있으며 입자 크기 및 산소 공공에 따라 전기적 특성, 구조적 특성을 조절할 수 있음은 많은 선행 연구들을 통하여 확인할 수 있다.

그림 4는 AZO 박막 면저항의 플라즈마 처리 유무 및 처리 조건에 따른 경시 변화 특성을 나타내었다. 플라즈마 처리를 하지 않는 시료의 경우 경과 시간에 따라 비저항이 증가하는 경향을 보이거나 350시간을 지남에 따라 포화되는 경향을 보인다. Ar 플라즈마를 이용하여 표면 처리를 진행한 경우 플라즈마 처리를 하지 않는 시료 대비 1.25배 높은 면저항을 보이거나 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리를 한 시료의 경우 0.98배로 개선됨을 보인다. O<sub>2</sub> 플라즈마 처리 대비 Ar 플라즈마 처리에서

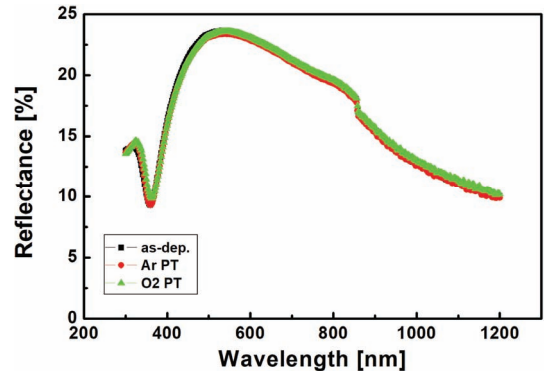


Fig. 5. Reflectance of AZO thin film as a function of plasma treatment conditions.

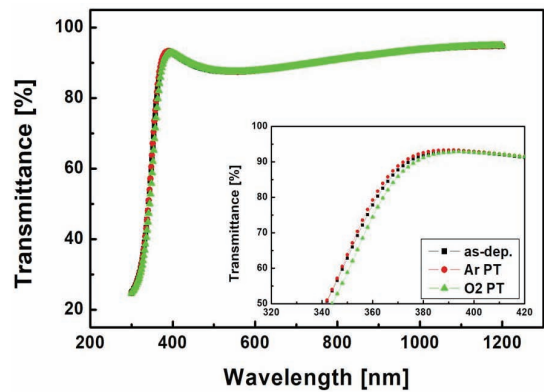
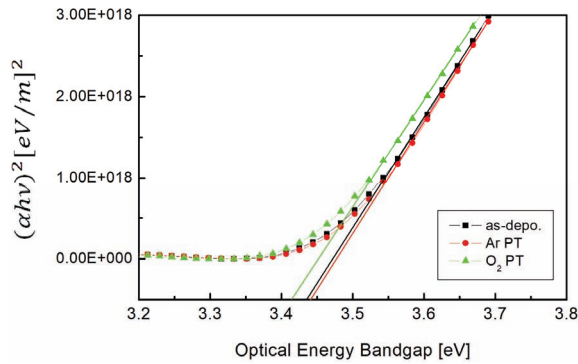


Fig. 6. Transmittance of AZO thin film as a function of plasma treatment conditions.

는 Ar<sup>+</sup> 이온의 고에너지 입자에 의한 박막 내의 결함에 의한 것으로 보고되고 있다 [8]. O<sub>2</sub> 플라즈마 처리 시 박막 내의 침입형 금속 원소가 줄어들어 산소 공공 감소와 더불어 박막의 구조적 안정화에도 도움이 되어 면저항이 더 쉽게 포화되는 것으로 추정된다.

그림 5와 6은 플라즈마 표면 처리하지 않은 시료와 Ar, O<sub>2</sub> 플라즈마 처리 시료를 7일 경과시킨 후 반사율과 투과율을 나타낸다. AZO 박막은 넓은 에너지 갭을 가지고 있기 때문에 광 투과율이 좋으며, 특히 UV는 차단하고 가시광 대역 파장에서의 높은 투과성으로 인한 특성으로 각종 광학 및 전자소자의 재료로서 쓰일 수 있는 가능성을 보여주고 있다. 그러나 플라즈마 처리 유무 및 조건에 따라 광 반사 및 투과 특성은 340~400 nm 영역에서는 미세하게 Ar 플라즈마 처리조건에서 투과율이 높으나 큰 유의차를 보여주지 않는다. 일반적으로 반사 및 투과 특성은 파장과 관련성이 높은 박막 자체의 두께나 밴드갭 에너지에 영향을 미칠



**Fig. 7.** Optical energy bandgap of AZO thin film as a function of plasma treatment conditions.

수 있는 플라즈마 방전 전력 등에 큰 영향이 미침이 보고되고 있다 [9,10].

그림 7에서 보듯이 Ar, O<sub>2</sub> 플라즈마 처리 조건에서 에너지 밴드갭은 3.435에서 3.440, 3.415로 각각 변화함을 확인할 수 있었다. O<sub>2</sub> 플라즈마 처리 시 산소 공공이 감소하게 되고 이로 인해 에너지 밴드갭은 감소하게 되며, 이 때문에 투과도가 감소하게 된다. Ar 플라즈마 처리의 경우 캐리어 농도 변화가 반대가 되고 그에 따라 에너지 밴드갭과 투과도의 변화가 반대가 되는 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

기판과 RF gun 사이의 간극 조정에 따라 AZO 박막의 증착률 및 균일도 개선의 효과를 보였으며 박막은 결정립 구조를 보임을 확인하였다. Z-motin 10 mm 조건에서 증착률 3.44 nm/min, 균일도 1.23%를 확인할 수 있었으며, 결정립은 스퍼터링 증착 시 Ar 플라즈마 내의 수십 eV의 저에너지 이온 입자의 충돌에 의한 것으로 판단된다. O<sub>2</sub> 플라즈마 처리 시 박막 내의 침입형 금속 원소가 줄어들어 산소 공공 감소와 더불어 박막의 구조적 안정화에도 도움이 되어 면저항이 더 쉽게 포화되어 경시 변화를 억제한 것으로 판단된다. 그러나 플라즈마 처리 유무 및 조건에 따라 광반사 및 투과 특성은 큰 유의차를 보여주지 않았다.

#### ORCID

Gwan-Ha Kim

<https://orcid.org/0000-0002-3914-2642>

#### 감사의 글

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (Ministry of Education) (No.2018R1D1A1B07051202).

#### REFERENCES

- [1] I. S. Park, Ph. D. Thesis, *Characterization of Al-doped ZnO films deposited by DC magnetron sputtering and sol-gel*, p. 1-2, Pusan National University, Busan (2007).
- [2] 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)]
- [3] A. Kalaivanan, S. Perumal, N. N. Pillai, and K. R. Murali, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **14**, 94 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2011.01.002>]
- [4] Y. B. Xiao, S. M. Kong, E. H. Kim, and C. W. Chung, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 264 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.02.016>]
- [5] K. C. Sanal, M. Majeesh, and M. K. Jayaraj, *Proc. SPIE 8818, Nanostructured Thin Films VI, 881814* (SPIE Nano Science + Engineering, San Diego, USA, 2013) p. 14-20.
- [6] M. S. Kim, K. G. Yim, J. S. Son, and J. Y. Leem, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **33**, 1235 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.5012/bkcs.2012.33.4.1235>]
- [7] J. Lee, J. Son, M. Kim, K. H. Kwon, and H. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **26**, 836 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2013.26.11.836>]
- [8] E. Kusano, N. Kashiwagi, T. Kobayashi, H. Nanto, and A. Kinbara, *Surf. Coat. Technol.*, **108**, 177 (1998). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(98\)00650-1](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(98)00650-1)]
- [9] M. Thirumoorthi and J.T.J. Prakash, *J. Asian Ceram. Soc.*, **4**, 124 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2016.01.001>]
- [10] M. Mazur, J. Domaradzki, D. Kaczmarek, S. Moh, and F. Placido, *Proc. 2010 International Students and Young Scientists Workshop "Photonics and Microsystems"* (IEEE, Szklarska Poreba, Poland) p. 60.