

## Pyrosol 법에 의한 ZnO 투명전도막의 Al doping 및 열처리 효과

송진수\*, 유권종\*, 이창현\*\*, 조우영\*\*, 임경수\*\*, 엄창영\*\*\*  
\*한국에너지기술연구소, \*\*한국과학기술원, \*\*\*한전기술연구원

### Al Doping and Post Annealing Effects of Pyrosol Deposited ZnO Thin Films

Jinsoo Song\*, Kwon-jong Yu\*, Chang-hyun Lee\*\*, Woo-yeong Cho\*\*, Keong-su Lim\*\*, Young-chang Eom\*\*\*

\*Korea Inst. of Energy Research, \*\*Korea Advanced Institute of Science and Technology \*\*\*Research Center of KEPSCO

#### Abstract

ZnO transparent conducting oxide thin films have been prepared by Pyrosol deposition method. The effect of the Al doping with varying Al/Zn mole ratio and the post-deposition heat treatment on the electrical resistivity and optical transmittance of the prepared films have been investigated. From the experimental results, the ZnO:Al thin films with resistivity as low as  $3 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$  and transmittance as high as 80% can be obtained by Al doping. Also we have found the annealing of the as-deposited ZnO film in vacuum leads to a substantial reduction in resistivity without affecting the optical transmittance and crystallographic orientation. However, the annealing effect of ZnO:Al thin films is smaller than ZnO films with respect to reduction in resistivity.

#### 1. 서론

n형 반도체인 ZnO는 c축 배향성의 hexagonal wurtzite 구조를 갖는 투명전도성산화물이며, 우수한 전기적 광학적 특성 뿐만 아니라 고온과 플라즈마 분위기에서의 내구성[1][2] 때문에 종래의 ITO( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ ) 또는 FTO( $\text{SnO}_2:\text{F}$ )를 대체할 수 있는 박막 태양전지의 새로운 투명전극재료로서 각광받고 있다. 그러나 Zn와 O의 직경차이에 따른 비양론적 조성(nonstoichiometry)을 이루기 때문에 undoped ZnO의 경우에는 충분히 낮은 비저항을 기대할 수 없고 주위온도 및 습도에 따라 비저항의 변화가 심하므로[3] 최근에는 이러한 문제점을 해결하기 위해 불순물 doping 효과가 활발히 연구되고 있다. doping에 의해 ZnO 박막의 비저항을 감소시키기 위해서는 dopant가 원래의 Zn나 O이온을 치환하여야 하며, 치환되는 이온의 반경보다 크지 않아야 하고 부수적인 고용체가 생성되지 않아야 한다.

Zn를 치환할 수 있는 dopant로는 B, Al, Ga, In 등이 있으나 Pyrosol법의 경우에는 용매에 잘 용해될 수 있는  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{InCl}_3$ 가 Al, In dopant로서 사용된다[4][5]. Pyrosol 법에 의한 ZnO 박막의 doping 효과는 Al과 In이 거의 유사한 비저항 값을 나타내고 있으나 Al이 보다 안정된 전기적 특성을 나타내며[6],  $\text{AlCl}_3$ 가  $\text{InCl}_3$ 보다 저가이므로, 본 연구에서는 우수한 전기적, 광학적 특성과 화학적 안정성을 얻기 위해 Al doping에 의해 ZnO:Al 박막을 형성하였으며, ZnO 및 ZnO:Al 박막의 열처리에 따른 박막의 특성 변화를 관찰하여 최적조건을 도출하였다.

#### 2. 실험방법

Pyrosol법은 초음파 진동자를 이용한 ultrasonic cavitation 효과에 의해 용액을 sol 또는 mist 상태의 미립자로 분무하여 넓은 기판위에 균일한 박막을 형성할 수 있는 화학적 방법이며, 본 실험에서는 투명전도막의 저가화, 대면적화를 위해 자체 개발된 Pyrosol장치[7]를 사용하였다. 초음파 분무용 용액은 Zinc acetate를 물과 메탄올(1:3) 혼합용매에 용해시키고  $\text{AlCl}_3$ 를 Al/Zn 몰비 1~4 at %가 될 수 있도록 변화시켰다. undoped ZnO의 실험결과[8]에서 도출된 최적 조건을 적용하여 carrier gas로는 10l/min 유량의 고순도 질소를 사용하였으며, 기판온도는  $425^\circ\text{C}$ 로 고정하였다. 또한 ZnO:Al 박막의 두께는 인산과 물(1:1) 혼합용액으로 식각하여 단차를 만든 후에 Alpha-step(Tencor Instruments 200)으로 측정하였다. 그리고 UV-VIS spectrophotometer(Varian Super-scan IBE)로써 광투과율을 측정하여 광학적 에너지 밴드갭을 산출하였으며, 표면형상은 SEM(JEOL-JSM840A)으로 관찰하였고 결정구조로는 XRD(Philips PW 1840) pattern으로 분석하였다.

#### 3. 실험결과 및 고찰

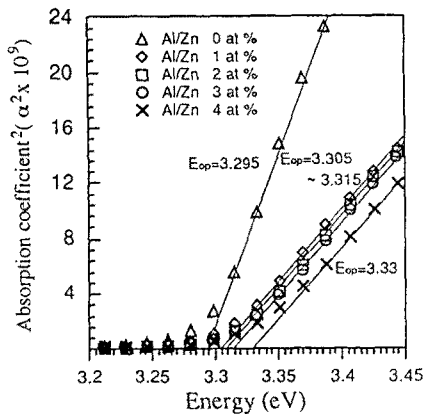
##### 3.1 Al doping 효과

Zinc acetate를 물과 메탄올 혼합용매에 0.4M로 용해시킨 후에  $\text{AlCl}_3$ 의 첨가량을 변화시켜 만든 용액을 사용하여 형성된 ZnO:Al 박막의 Al/Zn 몰비의 변화에 따른 성장속도는 그림 1에 나타난 바와 같이 Al/Zn 몰비가 증가할수록 감소하였다. 이러한 성장속도의 변화는 undoped ZnO 박막과는 달리 ZnO:Al 박막의 형성 과정에서의 Al이 Zn를 치환하기 때문이며, Al/Zn 몰비가 작으면 성장속도가 팔라져서 증착된 원자들이 미처 안정된 위치를 차지하지 못한 상태에서 원자들이 계속 도달하여 박막의 결정화 및 치밀화가 저해되고, Al/Zn 몰비가 높으면 Al이 Zn와 O의 반응기화를 줄이기 때문에 성장속도가 감소하여 박막의 결정성이 향상된다. 따라서 Al/Zn 몰비는 박막의 성장속도뿐만 아니라 결정성에 관련하여 전기적, 광학적 특성에도 영향을 미친다.

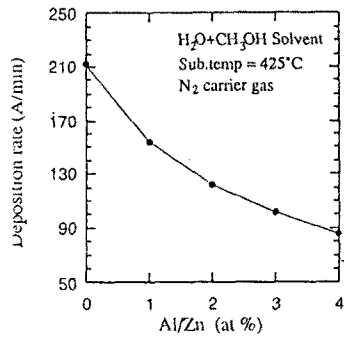
그림 2는 Al/Zn 몰비에 따른 특성변화를 나타낸 것으로서, 비저항의 경우  $1 \sim 2 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ 로서 큰 변화가 없었으나, 동일한 조건에서 undoped ZnO 박막의 비저항  $2 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}$ 에 비해 1/10 정도로 현

저하게 감소하였으며, carrier 농도와 Hall mobility도 향상되어 전반적으로 전기적 특성이 개선되었음을 알 수 있다. 또한 광투과율은 undoped ZnO의 광투과율 80%에 비해 ZnO:Al박막의 광투과율은 89%-93%까지 증가하였으며, 각 파장에 대한 투과율 측정 결과에서 산출된 optical bandgap은 그림3에 나타난 바와 같이 Al/Zn몰비가 1-3 at %에서는 3.305eV~3.315eV로 큰 변화가 없었으나 Al/Zn몰비가 4 at %에서는 3.33eV까지 증가하였다. undoped ZnO박막의 optical bandgap인 3.2eV보다 0.095eV높게 나타난 원인은 박막의 투과율이 단결정에 비해 크고 interference effect[8]의 영향때문인 것으로 추정된다. 또한 ZnO:Al박막의 경우는 Al/Zn몰비가 증가할 수록 optical bandgap이 증가한 원인은 Al의 doping에 의해 Al 원자가 Zn 원자를 치환하여 donor 역할을 함으로써 carrier농도가 증가하기 때문에 optical bandgap이 증가된다.[10] 한편 ZnO:Al박막의 XRD pattern은 그림4에 나타난 바와 같이 Al/Zn몰비가 증가할 수록 (002)peak 강도가 우세해져 c축 방향의 결정성이 향상되고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 Al의 doping에 의한 ZnO 박막의 전기적, 광학적 특성 개선 및 결정성 향상을 의미한다. 그러나 Al/Zn몰비가 2at %이상에서는 특성변화가 크지 않고 오히려 4 at %의 몰비에서는 Al dopant의 impurity scattering에 의한 mobility감소와 결정구조의 악화가 우려되므로 적절한 Al/Zn몰비의 선정이 필요하다. 따라서 충분한 doping효과가 기대되는 3 at%이하의 몰비범위[9]에서 박막의 성장속도를 감안한다면 성장속도가 120Å/min인 Al/Zn 2 a %몰비의 실험조건으로 약  $10^{-2}\Omega\text{cm}$ 의 비저항과 80% 이상의 광투과율을 가진 ZnO:Al 박막을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

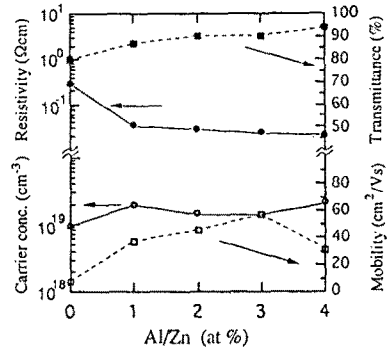
한편 그림5에서 ZnO:Al 박막의 두께에 따른 비저항의 변화는 3600Å일때  $2 \times 10^{-2}\Omega\text{cm}$ , 6000Å일때  $4 \times 10^{-3}\Omega\text{cm}$ , 약 1 $\mu\text{m}$ 두께에서는 최저치인  $3 \times 10^{-3}\Omega\text{cm}$ 를 나타내었으며, 그림5, 그림6에 의하면 이러한 비저항의 감소원인은 두께증가에 따른 박막의 결정성의 증가와 carrier농도의 증가에 기인된 것으로 판단된다.



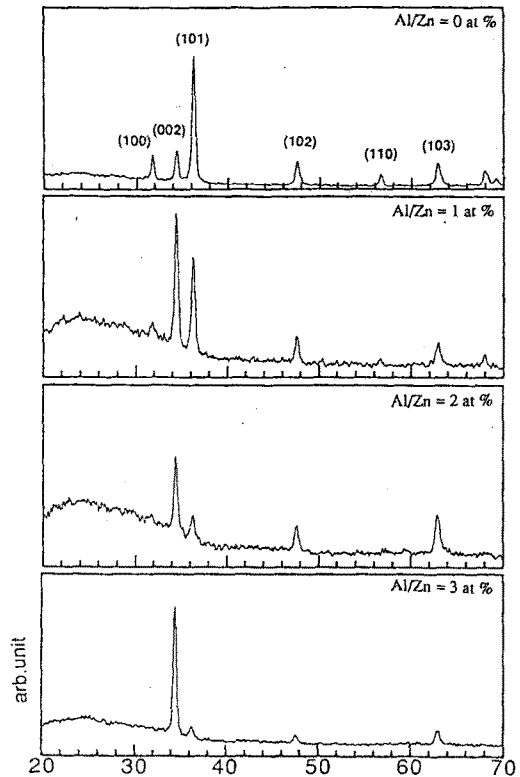
[그림 3] Al/Zn 몰비에 따른 ZnO박막의 광학적 에너지 밴드갭 변화



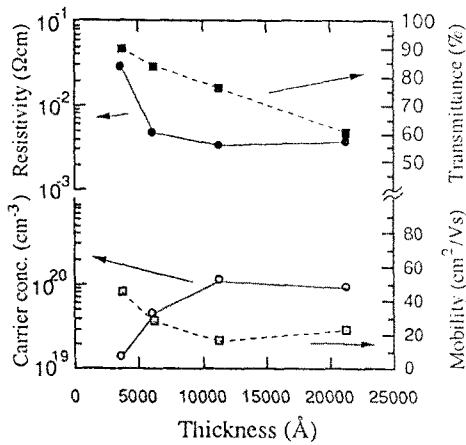
[그림 1] Al/Zn 몰비에 따른 ZnO박막의 성장 속도 변화



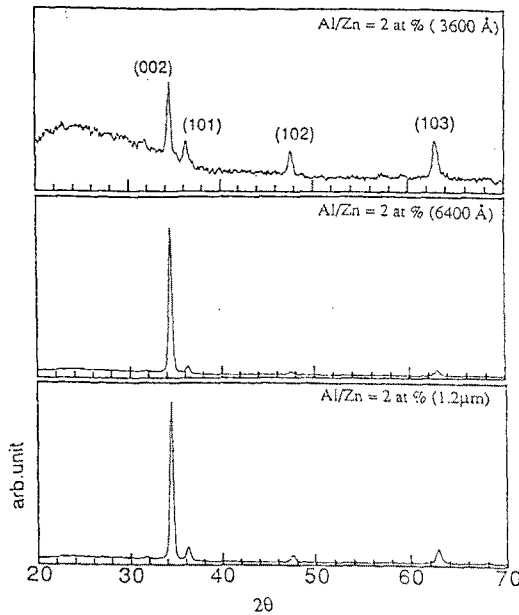
[그림 2] Al/Zn 몰비에 따른 ZnO박막의 전기적, 광학적 특성 변화



[그림 4] Al/Zn 몰비 변화에 따른 XRD peak 변화 (기판 온도 425°C, 질소 반응가스의 경우)



[그림 5] ZnO:Al(2 at %)박막 두께에 따른 전기,광학적특성 변화



XRD 막두께	(100)				(110)	
	(100)	(002)	(101)	(110)	(100) (002)	(110) (002)
3600 Å	0	1	0.39	0	0	0
6400 Å	0	1	0.052	0	0	0.052
1.2 μm	0.029	1	0.087	0	0.029	0.037

[그림 6] ZnO:Al 박막 두께에 따른 XRD peak 변화  
(Al/Zn=2 at %, 기판온도 425°C, 질소 반송가스의 경우)

### 3.2 열처리 효과

Pyrosol법에 의해 형성된 ZnO박막 성장 이후의 열처리에 따른 특성변화를 관측하기 위해 기판온도 425°C에서 공기와 질소를 반송가스로 사용하여 형성된 ZnO 박막을 10<sup>-4</sup>torr의 진공분위기에서 40분간 열처리하였다. 그 결과 그림7에서와 같이 150°C~200°C의 열처리 온도에서 비저항이 급격히 감소하였으나 250°C~300°C에서는 큰 변화를 나타내지 않았으며, 질소 반송가스가 공기보다 감소폭은 적으나 낮은 비저항과 안정된 열처리 효과를 나타내었다. 그러나 열처리후의 광투과율과 XRD pattern 및 표면형상은 거의 변화하지 않아 300°C이하의 낮은 온도에서의 열처리가 박막의 결정성에는 영향을 미치지 않음을 알 수 있으며, 비교적 저온인 150°C~200°C가 적절한 열처리 온도범위를 확인하였다.

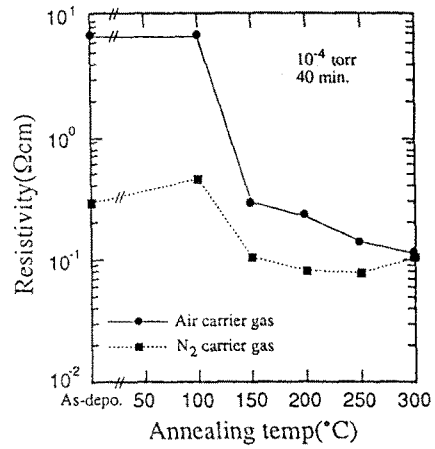
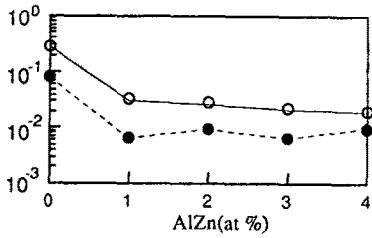
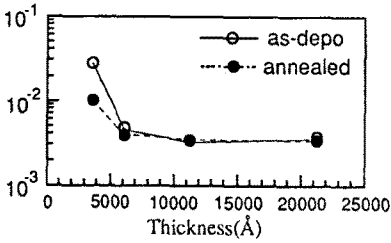


그림 7. 열처리온도에 따른 ZnO박막의 비저항 변화

그림8(a),(b)는 위와 동일한 조건에서 열처리한 ZnO:Al 박막의 Al/Zn몰비와 두께에 따른 비저항 변화를 나타낸 것이다. undoped ZnO박막의 경우 열처리전의 비저항인 3x10<sup>-1</sup>Ωcm은 열처리후 9x10<sup>-3</sup>Ωcm로 감소하였으나 몰비에 따른 비저항변화는 열처리전과 열처리후 비슷한 폭으로 감소하였다. Al/Zn 몰비 2 at %로 doping된 ZnO:Al박막의 열처리 전후의 두께에 따른 비저항의 변화는 3600Å의 얇은 박막의 경우 열처리전의 비저항인 3x10<sup>-2</sup>Ωcm가 열처리전후 9x10<sup>-3</sup>Ωcm로 감소하였으며 6000Å이상의 두께에서는 거의 변하지 않았다. 이와 같이 열처리에 의해 undoped ZnO 또는 ZnO:Al의 Al/Zn에 몰비에 상관없이 얇은 박막에서는 거의 일정하게 비저항이 감소하고 비교적 두꺼운 ZnO:Al박막에서는 비저항이 크게 변하지 않는 이유는 200°C의 낮은 열처리온도에서는 결정성의 향상 또는 dopant의 활성화에 의해 비저항이 감소되기보다는 ZnO:Al박막의 표면과 입계에서 전자를 포획하여 산소이온형태로 존재하는 과다 산소가 열처리에 의해 분리됨으로써 자유전자농도가 증가하기 때문에[10] 비저항이 감소한것으로 해석된다. 그러나 1μm이하의 ZnO:Al박막에서의 비저항 감소현상이 확인되었으므로 저온에서의 열처리는 바람직하다고 판단된다.



(a)



(b)

[그림 8 열처리에 따른 ZnO:Al 박막의 Al/Zn몰비(a) 및 두께에 따른 비저항 변화 (b)]

#### 4. 결론

자체 제작된 Pyrosol deposition 장치를 사용하여 형성된 ZnO 박막의 전기적, 광학적 특성을 향상시키기 위해 Al/Zn 몰비에 따른 Al doping 효과와 열처리에 따른 박막의 특성변화를 관찰하였다. 박막형성 이후 300°C 이하의 열처리는 광부과율과 박막의 결정성에는 영향을 미치지 않으나, ZnO 박막의 입계 또는 표면에서 전자를 포획하여 이온 형태로 존재하는 과다 산소를 분리함으로써 비저항을 감소시킬 수 있는 효과를 확인하였다.

그러나 Al이 doping된 ZnO:Al의 경우 박막의 두께가 두꺼짐에 따라 열처리 효과에 의한 비저항 감소가 나타나지 않는 것은 입계면의 과다 산소와 Al과의 결합에 의해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 형성되어 과다 산소가 빠져 나올 수 없기 때문인 것으로 추정된다. 그림 4에서 두께가 두꺼워짐에 따른 mobility의 감소는 입계면에서의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 입계면 장벽을 형성하기 때문으로 추정된다.

이러한 실험 결과로부터 Zinc acetate를 물과 메탄올(1:3) 혼합 용매 및 Al/Zn 몰비 3 at %의 AlCl<sub>3</sub>를 첨가하여 만든 용액 및 질소 반송 가스를 사용하여 기판 온도 425°C에서 ZnO:Al 박막을 형성하고 200°C의 진공 분위기에서 열처리함으로써 비저항 3x10<sup>-3</sup> Ωcm와 광부과율 80% 이상의 우수한 전기적, 광학적 특성을 얻을 수 있었다.

#### Reference

- [1] S. Major and K.L. Chopra, "Indium-doped Zinc Oxide Films as Transparent Electrode for Solar Cell," *Solar Energy Materials* 17 (1988)319
- [2] A.F. Aktaruzzman, G.L. Sharma and L.K. Malhotra, "Electrical, Optical and annealing Characteristics of ZnO:Al Films Prepared by Spray Pyrolysis," *Thin Solid Films* 198(1991)67
- [3] S. Takada, T. Minami and H. Nanto, "The Stability of Aluminium-doped ZnO Transparent Electrodes Fabricated By Sputtering," *Thin Solid Films* 135(1986)183
- [4] D. Goyal, P. Solanki, B. Marathe, M. Takwale and V. Bhide, "Deposition of Aluminum-doped ZnO Thin Films by Spray Pyrolysis," *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 31(1992)361
- [5] Herval R., Paes Jr., Luis M.O.C., Pinho and W. Losch, "Properties of Al doped ZnO Films produced by Spray Pyrolysis," 9th European Photovoltaic Solar Energy Conference(1989)63
- [6] K. Belight, M.A. Subhan, U. Rulhe, S. Duchemin and J. Bougnot, "Sprayed ZnO thin Films as Optical Windows in CuInSe<sub>2</sub> Based Solar Cells," 10th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Lisbon, Portugal(1991)613
- [7] K. H. Yoon and J. S. Song, "Properties of fluorine-doped SnO<sub>2</sub> films prepared by the pyrosol deposition method," *Solar Energy Materials and Solar Cells* 28(1993)317-327
- [8] J.I. Pankove, "Optical Process in Semiconductor," Academic Press, II-4(1978)
- [9] A.P. Roth, J.B. Webb, D.F. Williams, *Solid State Comm.*, 39 (1981)1269
- [10] M.N. Islam, M.O. Hakim and H. Rahman, "The effect of deposition variables on spray-deposited ZnO thin films prepared from Zn(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>," *Journal of Material Science* 22(1987)1379