

기판 온도변화에 따른 Al-ZnO 박막의 특성

노임준¹, 신백균¹, 이천¹, 김용혁², 지승한², 임응춘³, 정무영⁴
¹인하대학교, ²경원대학교, ³오산대학, ⁴세원에스아이(주)

Characterization of Al:ZnO thin films deposited at different substrate temperatures

I.J. No¹, P.K. Shin¹, C. Lee¹, Y.H. Kim², S.H. Ji², Y.C. Lim³, M.Y. Chung⁴
¹INHA Univ., ²Kyungwon Univ., ³Osan Coll., ⁴SEWON SI

Abstract - Highly transparent conducting aluminum-doped zinc oxide (AZO) thin films were deposited on Corning glass substrate using an Nd:YAG pulsed laser deposition technology. AZO thin films deposited with 650nm thickness showed the best electrical properties of the electrical resistivity of $4.6 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$, a carrier concentration of $9.3 \times 10^{20} [\text{cm}^{-3}]$, and a carrier mobility of $31 [\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}]$. Besides, the optical transmittance spectra in visible region (200-800 nm) of AZO thin films show an high average transmittance over 90%.

1. 서 론

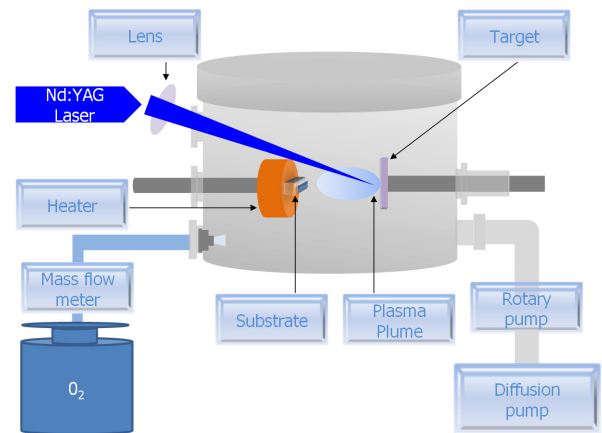
투명 전도성 산화막(The transparent conductive oxide, TCO)는 전자 소자의 투명 전극으로서 널리 이용되어져 왔다. 그중 ITO (Indium Tin Oxide)는 낮은 비저항과 가시광선 영역에서 높은 투과도를 갖는 우수한 전기-광학적 특성을 갖는 재료로서 Organic light emitting diodes(OLED), liquid crystal displays(LCD)등과 같은 평판 디스플레이 (Flat panel displays, FPD), 태양전지, 광전자 소자등에 널리 사용되고 있다. 하지만, 인듐 매장량의 고갈에 따른 가격상승과 수소플라즈마 노출시 화학적 불안정으로 인한 전기-광학적 특성의 저하같은 단점들로 인하여 현재 ITO를 대체할 재료개발 연구가 전세계적으로 활발히 진행되고 있다[1]. 그중 최근에 주목받고 있는 것이 Zinc oxide(ZnO)이다. ZnO는 전기적-광학적 특성이 우수할뿐 아니라 가격이 비교적 저렴하고 플라즈마에 대한 내구성이 우수하며 실온에서 3.37 eV의 넓은 밴드갭과 무독성이며 60meV의 높은 여기자 결합 에너지를 가지는 육방정계 울자이트(hexagonal wurtzite) 결정구조를 가지는 II-VI족 화합물 반도체이다[2-3]. 일반적으로 불순물이 첨가되지 않은 순수 ZnO 박막의 경우 $\sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 의 전자 농도를 갖는 n-type 반도체 특성을 보이고, III족 원소 (Al, Ga, In)의 불순물을 첨가하면 TCO로서 우수한 전기-광학적 특성을 나타낸다[4]. 특히 Al 이 첨가된 ZnO (Al doped ZnO, AZO)박막은 낮은 비저항과 높은 안정성 때문에 TCO로서 많은 관심을 끌고 있다. ZnO 박막은 스퍼터링 (Sputtering), 분자 빔 에피택시 (Molecular Beam Epitaxy, MBE), 화학 기상 증착 (Chemical Vapor Deposition, CVD), 펄스 레이저 증착 (PULSED LASER DEPOSITION, PLD)등 다양한 공정 기술로 제작이 가능하다. 그중 PLD 공정기술은 실온에서 증착이 가능하며 높은 증착속도로 양질의 박막형성이 가능하다. 또한 공정중 분위기 가스의 제어가 손쉬운것도 큰 장점으로 꼽을 수 있다. 본 연구에서는 Nd:YAG-PLD 를 이용하여 기판온도를 변화시켜 성장시킨 AZO 박막의 구조적, 광학적, 전기적 특성을 연구하였다.

2. 본 론

2.1 AZO 박막의 제작

펄스레이저 증착법을 이용하여 알루미늄이 첨가된 ZnO (Al:ZnO, AZO) 박막을 성장시켰고, 성장된 박막의 특성을 연구하였다. 시편 제작에 사용된 기판 (Corning glass)을 Ethanol, Acetone, Decorex, DI-water 순으로 각각 10분간 초음파 세척기를 이용하여 세척하고 질소 가스를 이용하여 건조 하였다. 세척을 마친 기판은 챔버 내에 있는 온도 제어가 가능한 저항 가열 히터에 고정시켰다. 또한 이 실험을 위하여 순도 99.99%의 AZO 타겟 (Zn: 98 wt.%, Al₂O₃: 2 wt.%) 을 타겟 홀더에 고정시키고 레이저 빔이 연속적으로 타겟의 새로운 면을 조사할 수

있도록 6 rpm 의 속도로 회전시켰다. 타겟과 기판사이의 거리는 25 mm 로 유지하였으며 포커싱 렌즈를 통과한 레이저빔이 타겟과 45°의 입사각을 이루도록 하였다. 이 실험에 이용된 레이저 소스는 3.5 ns 의 레이저 펄폭과 10 Hz의 반복률을 갖는 Quantel BrilliantB Q-switched 4th harmonic Nd:YAG laser ($\lambda=266 \text{ nm}$)를 사용하였다. 박막의 손상을 최대한 억제하여 양질의 박막을 얻기 위해 낮은 에너지 밀도의 공정 조건을 조성하였고 실험결과 1 J/cm^2 의 에너지 밀도에서 우수한 특성이 관찰되었다. 챔버내 초기 진공도는 $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 로 유지하였고 챔버내 분위기 산소압은 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 5mTorr로 유지하였다. 기판의 온도는 저항가열기를 이용하여 100°C, 200°C, 300°C, 400°C로 변화시켜 박막을 증착하였으며 실험의 일관성을 위하여 모든 샘플의 박막의 두께를 650nm-700nm 로 고정하였다. 비 저항을 낮추기 위해서 증착이 끝난 박막은 진공중인 챔버 내에서 증착할때와 같은 분위기 산소압에서 냉각 시켰다. 증착된 박막의 두께는 α -STEP을 이용하여 측정하였고, 박막의 구조적 특성은 Thin Film X-ray Diffractometer(Thin Film-XRD, X'Pert MPD PRO/Philips)를 이용하여 측정하였다. 박막의 광학적 특성은 UV/Visible Spectroscope를 이용하여 가시광 영역(200-800 nm)에서 측정하였으며, 박막의 전기적 특성은 실온에서 Van der pauw 법을 이용한 홀 효과 측정 시스템(ECOPIA HMS-3000)을 이용하여 측정하였다. 박막의 표면 형태와 거칠기는 Atomic force microscopy(AFM) [Nanoscope Multimode IVa/Digital Instrument]를 이용하여 관찰하였다. 측정결과 기판온도는 300°C에서 그리고 분위기 산소압은 5 mTorr 일때 가장 좋은 결정성과 전기적 특성이 관찰되었다. 그림 1은 이 실험에 이용된 Nd:YAG 펄스레이저 증착시스템의 개략도를 나타내었다.

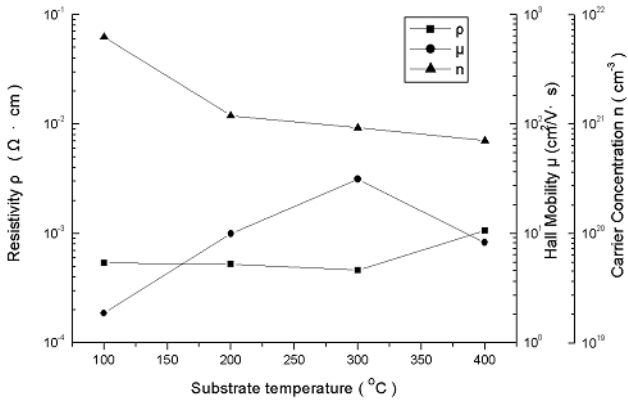


<그림 1> Nd:YAG 펄스레이저 증착시스템의 개략도

2.2 결과 및 고찰

2.2.1 전기적 특성

Nd:YAG-PLD를 이용하여 제작된 AZO 박막의 비저항, 캐리어 농도 및 홀 이동도와 같은 전기적 성질은 Van der Pauw 법을 이용한 Hall Effect Measurement System을 이용하여 실온에서 측정하였다. 그림 2는 기판의 온도 변화에 의해 성장된 AZO 박막의 비저항, 캐리어 농도 및 홀 이동도를 나타낸 곡선이다.

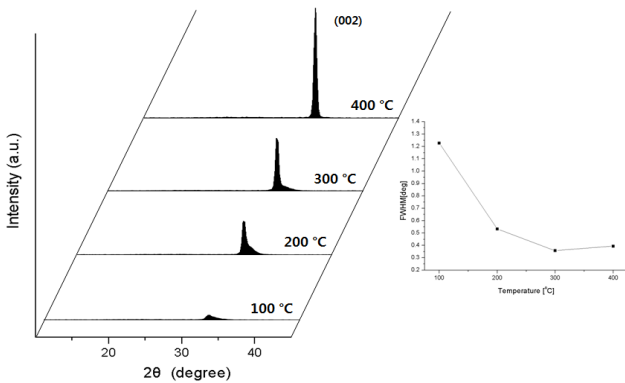


<그림 2> 5mTorr의 산소압에서 기판온도의 변화에 따른 홀 이동도, 비저항, 캐리어 농도의 변화

그림에서 알수 있듯이 AZO 박막의 비저항은 100°C에서 300°C까지 감소하는 경향을 보인다. 이러한 비저항의 감소는 기판 온도의 증가에 따른 결정크기의 변화에 의한 결정립계 산란(Grain Boundary Scattering)의 영향으로 생각된다. 하지만 300°C에서 400°C 사이에 비저항이 약간 증가한 것을 확인할 수 있다. 이것은 기판 온도의 증가와 함께 세척후에도 기판에 남아있던 불순물 증가와 이온화된 불순물과의 산란 때문으로 생각된다 [4-5].

2.2.2 구조적 특성

그림 3은 산소분위기압을 5mTorr로 고정시킨 후 기판 온도를 100°C, 200°C, 300°C, 400°C로 변화시켜 제작된 AZO 박막의 XRD 패턴과 반폭치(Full Width Half Maximum, FWHM)를 나타내었다. AZO 박막은 기판 온도가 증가할수록 더욱 우수한 c-축 방향성을 나타내며 육방정계 울자이트(hexagonal wurtzite) 결정 구조인 것을 확인 하였다. 기판 온도가 증가할수록 회절각이 조금씩 증가하였고 반폭치(FWHM)는 결정크기에 반비례 하므로 100°C~ 300°C까지는 기판 온도가 증가할수록 결정의 크기가 커진다는 사실을 생각할 수 있다. 하지만 300°C~400°C사이에서의 약간의 증가는 산소분자와 결합하는 아연 분자의 양이 증가하더라도 휘발되는 아연 분자가 많아지게 되므로 결정성이 감소하는 것으로 생각할 수 있다.



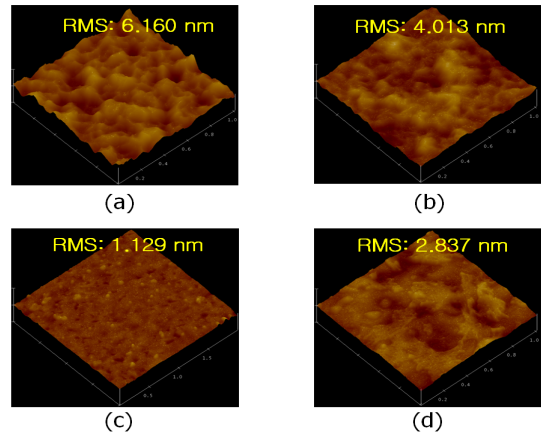
<그림 3> 5mTorr의 산소분위기압에서 100°C ~ 400°C까지 기판온도의 변화에 따라 성장된 AZO 박막의 XRD 패턴과 기판온도의 변화에 따른 FWHM곡선

그림 4는 AZO 박막의 표면형태와 표면 거칠기를 AFM을 이용하여 측정된 3D이미지이다. AZO 박막의 표면 거칠기는 온도에 따른 변화를 보였고 이러한 변화는 반폭치(FWHM)과 같은 경향성을 보이고 있다. 이는 결정의 크기와 표면 거칠기의 상관성을 말하는 것으로 생각할 수 있다. RMS 값이 증가하면 전기-광학적 특성의 열화를 보이므로 우리는 300°C가 AZO 박막의 최적의 온도라는 것을 알 수 있었다.

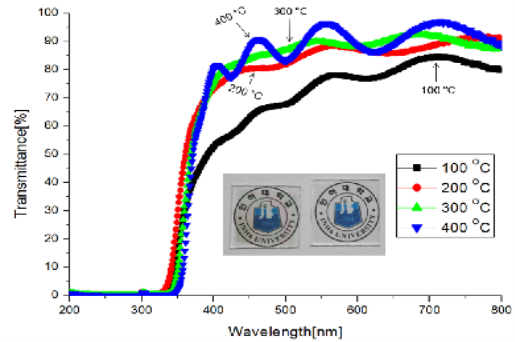
2.2.3 광학적 특성

그림 5는 AZO 박막의 광학 특성을 나타낸 것으로 가시광선 파장범위에

서 투과율을 측정하였다. 기판 온도가 100°C를 제외하고 대부분 평균 90% 이상의 높은 투과율을 보였다.



<그림 4> 5mTorr의 분위기 산소압에서 기판온도의 변화에 따른 AZO 박막의 AFM 이미지; (a) 100°C (b) 200°C (c) 300°C (d) 400°C



<그림 4> 5mTorr의 분위기 산소압에서 기판온도의 변화에 따른 AZO 박막의 가시광 영역에서의 광학적 투과율

3. 결 론

Nd:YAG-PLD법을 이용하여 5mTorr의 분위기 산소압에서 기판 온도를 변화시켜 증착된 AZO 박막의 전기적, 광학적, 구조적 특성을 연구하였다. 그중 기판 온도 300°C와 분위기 산소압 5mTorr에서 증착된 AZO 박막은 Hall mobility $31.33[\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}]$, Resistivity $4.633 \times 10^{-4}[\Omega \cdot \text{cm}]$ 그리고 Carrier concentration $9.252 \times 10^{20}[\text{cm}^{-3}]$ 의 우수한 전기적 특성과 평균 90%이상의 뛰어난 광학적 특성을 확인할 수 있었다. 이번 연구를 통하여 우리는 AZO가 투명 전도막 으로서의 ITO를 대체할 수 있는 가능성을 확인할 수 있었고 앞으로의 연구를 통해 더 좋은 특성의 AZO박막을 개발하여 소자에 직접 적용할 계획이다.

본 논문은 전력산업연구개발사업의 지원에 의해 작성되었습니다.

[참 고 문 헌]

[1] 김봉석, 김응권, 김용성, "Al doped ZnO 박막의 열처리에 따른 태양 전지용 투명 전도막 특성", Journal of the Korean Ceramic Society Vol.43, No.9, pp.532-536, 2006.
 [2] Simon L. King, J.G.E. Gardeniers, "Pulsed-laser deposited ZnO for device applications." Applied surface science, pp.811-818, 1996.
 [3] Y.L. Liu, Y.C. Liu, "Structural and optical properties of nanocrystalline ZnO films grown by cathodic electrodeposition on Si substrates." Applied physics B,2000
 [4] Xuhu.Yu., et al, " Thickness dependence of properties of ZnO:Ga films deposited by rf magnetron sputtering Appl.Surf.sci,Vol.245, pp.310, 2005