

산소 분위기압의 변화에 따른 Al:ZnO 박막의 특성

노임준¹, 김일¹, 신백균¹, 송진호², 김용운³, 김찬영⁴, 정영식⁵
¹인하대학교, ²세종기술(주), ³세경대학, ⁴우석대학교, ⁵인천대학교

Characterization of Al:ZnO thin films deposited at different oxygen pressure

I.J. No¹, I.L. Kim¹, P.K. Shin¹, J.H. Song², Y.W. Kim³, C.Y. Kim⁴, Y.S. Jeung⁵
¹InHa Univ., ²Sejong Tech. Ltd., ³Saekyung Coll., ⁴WooSuk Univ., ⁵InCheon Univ.

Abstract - Epitaxial thin films of aluminum-doped zinc oxide (AZO) have been deposited on commercial corning glass using an Nd:YAG pulsed laser deposition technology. The structural, electrical and optical properties of these films were investigated as a function of oxygen pressure. The experimental results show that the electrical resistivity of films deposited at 5 mTorr with substrate temperature of 300°C were 4.633×10^{-4} . The average transmission of AZO thin films in the visible range were over 90%.

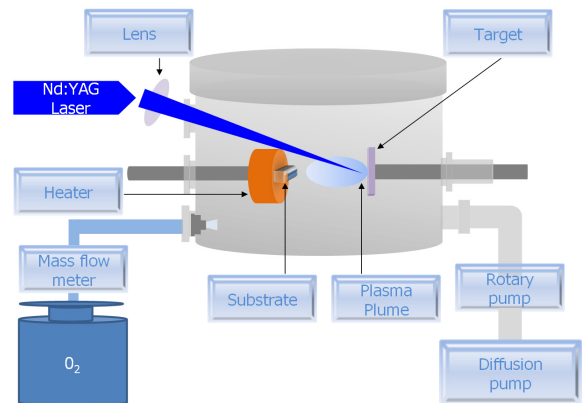
1. 서 론

최근 최첨단 정보화 시대를 열면서 보다 앞선 정보 디스플레이의 연구 개발이 활발히 이루어 지고 있다. 특히 전력소모가 작고 휴대가 용이하며 대화면화가 가능한 LCD(liquid crystal display), PDP(plasma display panel), FED(field emission display), LED(light emitting diode), VFD(vacuum fluorescent display), OLED(organic light emitting device) 등의 얇고, 성능이 우수한 FPD(flat panel display)의 비중이 커지고 있다. 이중 가장 많이 사용되고 있는 LCD는 부피가 작으며 가볍고 전력 소모 또한 CRT(cathode ray tube)에 비해 작다는 장점이 있어 당분간 FPD 시장에서 큰 수요가 예상된다. 하지만 LCD는 수광소자로서 휘도, 콘트라스트, 시야각 등에서 기술적 한계를 보이고 있다. 그래서 이러한 단점을 뛰어넘는 디스플레이 개발이 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다. 그중 최근에 가장 주목받고 있는 것이 OLED 이다. OLED 디스플레이는 LCD와 달리 자체 발광이 가능하고 저전압 구동, 경량박형, 넓은 시야각, 빠른 응답속도 등의 뛰어난 장점을 가지고 있다[1]. 기존의 OLED 연구에서 투명전도성 산화막(Transparent Conducting Oxide, TCO)는 표준화된 ITO(Indium Tin Oxide)를 많이 이용하였다. 그 이유는 낮은 비저항과 가시광선 영역에서 높은 투과도를 가지는 우수한 전기적, 광학적 특성 때문이다. 하지만 Indium의 부족에 따른 생산 단가의 증가와 전자 소자 공정시 수소 플라즈마 노출에 대한 화학적 불안정으로 전기-광학적 특성이 저하된다는 큰 단점을 가지고 있다. 그 결과 현재 ITO 를 대체할 재료개발 연구가 활발히 진행중에 있다[2]. 그중 특히 주목받고 있는 것은 ZnO(Zinc oxide)로서 전기적 특성, 광학적 특성, 그리고 플라즈마에 대한 내구성이 우수하고, 재료가 풍부해 가격이 저렴한 장점들이 있다. ZnO는 넓은 밴드갭(3.4 eV), 무독성, 그리고 가시광선 영역에서 높은 투과도를 보이며 60 meV 의 높은 여기자 결합 에너지를 가지는 육방정계 율자이트 결정구조를 가지는 II-VI족 화합물 반도체로서 n-type 반도체 특성을 보인다[3-4]. 특히 III족 금속원소를 첨가하였을 경우 뛰어난 전기적- 광학적 특성과 안정성을 보이는 것으로 알려져 있다[5-6]. ZnO 박막은 분자 빔 에피택시 (Molecular Beam Epitaxy, MBE), 화학기상증착 (Chemical Vapor Deposition, CVD), 스퍼터링 (Sputtering) 등 다양한 공정기술을 이용한 제작이 가능하다. 그 중 본 연구에서는 낮은 온도에서 증착이 가능하고 높은 증착속도를 가지며 양질의 에피택시 형성이 가능한 펄스레이저 증착 (Pulsed laser deposition, PLD)를 이용하였다. 본 연구에서는 III족원소인 알루미늄이 2% 첨가된 ZnO 타겟을 이용하여 PLD 를 통해 투명 전도막을 성장시킨 후 전기적, 광학적, 구조적 특성을 관찰하였다.

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 (λ=266 nm)를 사용하였다. 박막의 손상을 최대한 억제하여 양질의 박막을 얻기 위해 낮은 에너지 밀도의 공정 조건을 조성하였고 실험결과 1 J/cm² 의 에너지 밀도에서 우수한 특성이 관찰되었다. 챔버내 초기 진공도는 5×10⁻⁶ Torr로 유지하였고 기판의 온도는 300°C 를 유지하였다. 챔버내의 산소압은 MFC (Mass Flow Controller)를 이용하여 1mTorr, 5mTorr, 10mTorr, 50mTorr 로 조절하며 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 계략도를 나타내었다.

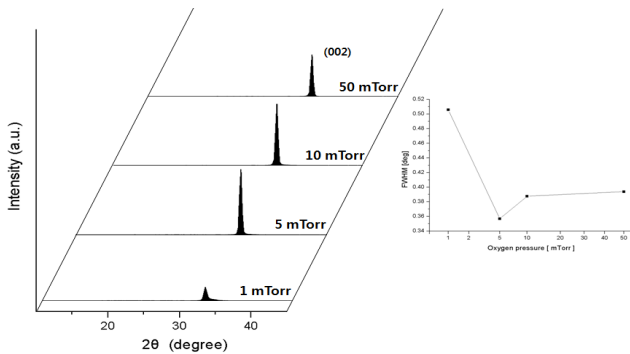


<그림 1> Nd:YAG 펄스레이저 증착시스템의 계략도

2.2 결과 및 고찰

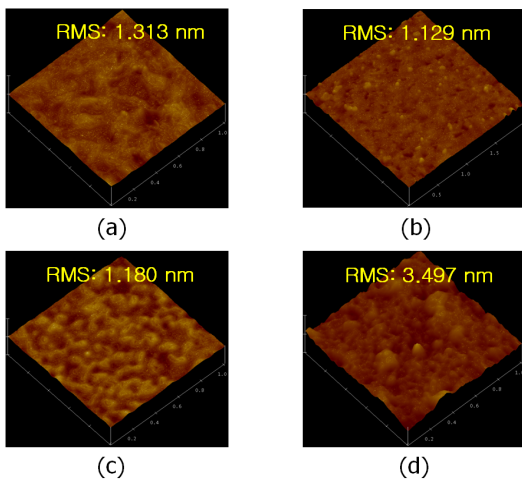
2.2.1 구조적 특성

그림 2는 300°C의 기판온도에서 1mTorr에서 50mTorr까지 산소분압의 변화에 따라 성장된 AZO 박막의 XRD 패턴과 산소분압에 따라 변화하는 반폭치(Full Width Half Maximum,FWHM)의 변화 곡선을 나타내었다. AZO 박막의 XRD 패턴은 분위기 산소압의 변화에 따라 회절각 $2\theta = 34.018^\circ, 34.364^\circ, 34.187^\circ, 34.377^\circ$ 에서 강력한 XRD 피크가 관찰되었고, 또한 AZO 박막이 기판면과 수직방향인 우수한 c-축 방향성을 나타내며 육방정계 울자이트(hexagonal wurtzite) 결정 구조인 것을 확인하였다. 또한 반폭치(FWHM)변화곡선에서 알수 있듯이 산소가 증가함에 따라 반폭치는 감소하다가 5mTorr에서 가장 낮은 값을 나타내었고 이 이상 산소압이 증가했을때 반폭치가 다소 증가하는것을 확인할수 있었다. 이는 박막의 결정크기와 연관성이 있다. 반폭치의 값은 결정의 크기와 반비례 한다. 다시말해서 산소분위압이 10mTorr 일때 결정의 크기가 가장 크다는 사실을 알수 있다.



<그림 2> 300°C의 기판온도에서 1mTorr에서 50mTorr 까지 산소분위압의 변화에 따라 성장된 AZO 박막의 XRD 패턴과 산소압에 따른 FWHM의 변화곡선

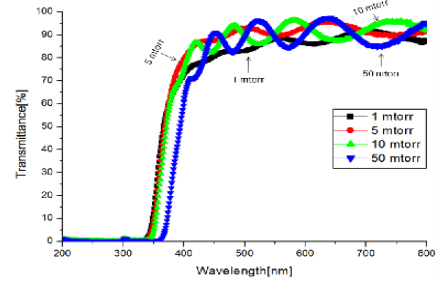
그림 3은 AFM을 통해 AZO 박막의 표면형태와 표면 거칠기를 관찰한 3D-AFM 이미지이다. 여기서 주목할만한 부분은 AZO 박막의 표면 거칠기가 FWHM의 값과 같은 경향성을 나타낸다. 다시말해 표면 거칠기와 결정의 크기는 연관성이 있는 것으로 보인다. 이 이미지에서 알수 있듯이 5mTorr의 분위기 산소압에서 가장 낮은 RMS값이 측정되었다.



<그림 3> 300°C의 기판온도에서 분위기 산소압의 변화에 따른 AZO 박막의 AFM 이미지; (a) 1mTorr;(b) 5mTorr;(c) 10mTorr;(d) 50mTorr

2.2.2 광학적 특성

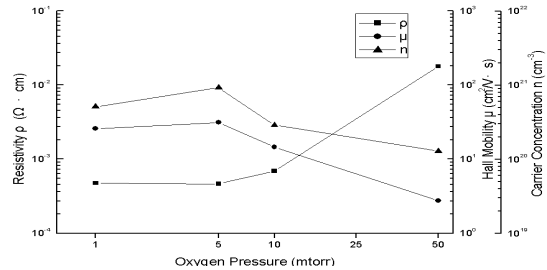
그림 4은 AZO 박막의 광학 특성을 나타낸 것으로 가시광선 파장범위에서 투과율을 측정하였다. 모든 박막이 평균 90% 이상의 높은 투과율을 보이는 것을 알수 있다.



<그림 4> 300 °C의 기판온도에서 분위기 산소압에 따른 광학적 투과율

2.2.3 전기적 특성

AZO박막의 비저항, 캐리어 농도 및 홀 이동도와 같은 전기적 성질을 Van der Pauw 법을 적용한 Hall Effect Measurement System을 이용하여 실온에서 측정하였다. 그결과 그림 5에서와 같은 결과를 볼수 있었다.



<그림 5> 300 °C의 기판온도에서 분위기 산소압에 따른 홀 이동도, 비저항, 캐리어 농도의 변화

산소분압의 감소는 박막내의 산소공공을 증가시켜 자유전자수의 증가로 인한 낮은 비저항을 나타내고, 산소분압의 증가는 산소공공을 감소시켜 자유전자수가 감소로 인한 높은 비저항을 나타낸다. 비저항의 증가에 따라 홀 이동도와 캐리어 농도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

3. 결 론

Nd:YAG-PLD법을 이용하여 AZO 박막을 증착한후 전기적, 광학적, 구조적 특성을 연구하였다. XRD 측정결과 우수한 c-축 방향성을 가진 육방정계 울자이트 결정구조를 나타냈고 가시광 영역에서 90%이상의 투과율을 나타냈으며, 300°C의 기판온도에서 5mTorr의 분위기 산소압을 조성하여 증착한 박막의 전기적 특성이 가장 뛰어난 것을 확인하였다. 하이 연구를 통해 AZO가 ITO를 대체할 수 있는 TCO재료로서의 가능성을 확인하였으며, 전자 소자로의 활용 가능성이 충분할것으로 판단된다.

본 논문은 전력산업연구개발사업의 지원에 의해 작성되었습니다.

[참 고 문 헌]

- [1] 한진우, "AZO 전극을 이용한 유기 EL 소자의 전기광학 특성", 연세대학교 학위논문,2005
- [2] 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.
- [3] Simon L. King, J.G.E. Gardeniers, "Pulsed-laser deposited ZnO for device applications." Applied surface science, pp.811-818, 1996.
- [4] 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
- [5] 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
- [6] R.J.Hong., et al., " Studies on ZnO:Al thin films deposited by in-line reactive mid-frequency magnetron sputtering", Appl.Surf.Sci.Vol.207, pp.341, 2003