

논문 99-8-2-14

열처리된 ZnO:Al 투명도전막의 전기적 및 광학적 특성 유권규*, 김정규*, 박기철*

Electrical and Optical Properties of Heat Treated ZnO:Al Transparent Conductive Films

Gyeon Gue You*, Jeong Gyoo Kim*, Ki Cheol Park*

요 약

고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 증착된 순수한 ZnO 박막 및 Al이 도핑된 ZnO(AZO) 박막의 열처리온도 및 열처리분위기에 따른 전기적 및 광학적 특성을 4점 측정법 및 Hall 효과 측정법을 통한 비저항의 측정과 광투과도의 측정을 통하여 조사하였다. 대기중에서 열처리된 ZnO 박막 및 ZnO:Al 박막은 각각 200 °C 및 300 °C에서 비저항이 현저하게 증가하였으며 수소 플라즈마 분위기에서 열처리된 ZnO 박막은 500 °C의 열처리온도에서 약 1 승 정도 비저항이 증가하였으나 ZnO:Al 박막은 열처리온도에 무관하게 비저항이 거의 일정하였다. 550 nm 에서 측정된 광투과도는 90 % 정도로 시편의 불순물도핑, 열처리온도 및 열처리분위기에 무관하게 일정한 것으로 나타났다.

Abstract

The heat treatment effects of the undoped ZnO and Al doped ZnO(AZO) transparent conductive films prepared by rf magnetron sputtering were investigated. The variations of the electrical and optical properties with heat treatment temperature and ambient were studied. The resistivity of the undoped ZnO films heat treated in air and H₂ plasma for 1 hour increased rapidly above 200 °C and 300 °C, respectively. And that of the ZnO:Al films heat treated in air also increased rapidly above 300 °C. On the other hand that of the ZnO:Al films heat treated in H₂ plasma was constant regardless of heat treatment temperature. The optical transmittance above 550 nm is about 90 % for all thin films regardless of impurity doping, the heat treatment temperature and ambient.

1. 서론

가시광 영역에서 투명하면서 비저항이 낮아 전극물질의 역할을 하는 막을 투명도전막이라 하며 안정성과 우수한 전기적, 기계적 특성 때문에 반도체 금속산화물 박막이 대표적으로 사용되고 있다. 반도체 금속산화물 박막의 대표적인 재료들은 In₂O₃, SnO₂ 및 ZnO계 박

막을 들 수 있으나 순수한 박막은 비교적 비저항이 높으므로 불순물이 도핑된 In₂O₃:Sn(ITO), SnO₂:F(FTO), ZnO:Al(AZO)등이 주로 연구되어 왔다¹⁻⁴⁾. 이들은 10⁻¹ Ωcm대의 낮은 비저항과 가시광영역에서 90 %정도의 높은 광투과도를 갖고 있어서 이미 많은 분야에서 실용화되어 있다. 최근 들어 액정디스플레이, 전계발광디스플레이, 태양전지를 비롯한 각종 광전자소자들의 수요가 급증하고 있으며, 이와함께 투명도전막의 수요도 크게 증대되고 있다. 따라서 소자제조시의 분위기와 온도 등의 제조조건에서 안정된 투명도전막이 요구되고

* 경상대학교 전자재료공학과 및 정보통신연구센터
(Dept. of Electronic Materials Eng. and Information
and Communication Research Center, Gyeongsang
National University)

<접수일자 : 1999년 2월 1일>

있다. 예를 들어 액정디스플레이의 투명전극으로 사용될 경우 400℃ 정도의 온도와 수소 플라즈마 분위기속에서 투명전극이 장시간 노출된다. 따라서 투명전극의 고온에서의 안정성과 여러 가지 분위기에서의 안정성 등이 중요한 문제로 된다. 위에서 언급한 반도체 금속산화물 박막에 대한 열적 안정성 또는 공정분위기에서의 안정성 등에 대한 연구는 미미한 편이다. 일반적으로 순수한 반도체 금속산화물 박막과 ITO 및 FTO 등은 고온에서의 열적 안정성과 수소플라즈마 분위기에서 열화현상 등의 문제점을 가진 것으로 보고되고 있다. 그러나 AZO 박막의 경우 ITO 와 FTO에 비견되는 전기적 및 광학적 특성과 저렴한 원재료의 가격 등 많은 장점을 가지고 있을 뿐만 아니라 열적 안정성도 비교적 우수한 것으로 보고된 바 있어서 최근 들어 투명도전막으로서 많이 연구되고 있다^{4,6)}. 그러나 열처리효과에 따른 AZO 투명도전막의 전기적 및 광학적 특성의 열적 안정성에 대한 연구는 미미한 편이다. AZO 투명도전막은 진공증착법(vacuum evaporation), 화학기상증착법(CVD), 분무열분해법(spray pyrolysis), 스퍼터링법(sputtering) 등 다양한 방법으로 제조될 수 있으나 고주파 마그네트론 스퍼터링법이 가장 널리 사용되는 일반적인 방법이다.^{7,8)}

본 논문에서는 $10^3 \Omega\text{cm}$ 대의 비저항과 가시광에서의 광투과도가 90% 정도인 순수한 ZnO 투명도전막과 $10^4 \Omega\text{cm}$ 대의 비저항과 가시광에서의 광투과도가 90% 정도인 Al이 도핑된 ZnO 투명도전막을 고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 증착하고 대기, 10^{-5} torr의 진공 및 수소 플라즈마 분위기에서 온도를 바꾸어 가면서 열처리하고 그에 따른 전기적 및 광학적 특성의 변화를 구하였다.

II. 실험 및 측정

기판은 액정 디스플레이 기판용 코닝 글라스를 사용하였으며 실리콘 웨이퍼 세척공정에 준하여 세척하여 사용하였다. 기판은 박막을 증착하기 전에 300℃로 가열하여 미리 습기를 제거한 후 원하는 기판온도에서 증착되도록 하였다. Al이 도핑된 ZnO 박막은 4인치 타겟을 사용하는 600W 고주파 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 30분간 타겟표면의 이물질들을 제거하기 위하여 프리스퍼터링한 후 증착되었다.

열처리를 위한 순수한 ZnO 박막 및 AZO 박막의 제조

는 막의 증착률과 균질성을 고려하여 기판과 타겟사이의 간격을 6 cm로 고정하고 분위기압은 1 mTorr에서 20 mTorr까지, 기판온도는 실온에서 350℃까지, 고주파 전력은 50 W에서 300 W까지 변화시켜 가면서 제조한 가운데 비저항과 광투과도가 가장 우수한 시편의 제조조건을 사용하였다¹¹⁾. 이 조건에서 증착된 AZO 박막은 두께가 1 μm 정도로 비저항이 $6\sim 8 \times 10^4 \Omega\text{cm}$ 이며 광투과도는 가시광영역에서 90% 정도인 실제 투명도전막으로 응용될 수 있는 우수한 특성을 나타낸다. 최적조건에서 제조된 순수한 ZnO 박막 및 AZO 박막은 분당 2℃의 승온율로 목표 열처리온도까지 증가시킨 후 목표온도에서 1시간동안 열처리되었다. 열처리분위는 대기, 10^{-5} torr의 진공 및 수소플라즈마로 하였다. 최적조건에서 증착된 ZnO 박막 및 AZO 박막의 열처리전의 전기적 및 광학적 특성은 표 1과 같다⁹⁾. 4점측정법과 van der Pauw 법으로 면저항을 구하여 비저항을 계산하였으며, 분광광도계를 통하여 가시광영역에서의 광투과도를 측정하고 이로부터 광학적 밴드갭을 계산하였다.

표 1. 최적조건에서 증착된 순수한 ZnO 및 AZO 박막의 전기적 및 광학적 특성

Table 1. Electrical and optical properties of undoped ZnO and AZO thin films deposited under optimum conditions

| | Undoped ZnO | Doped ZnO |
|--|----------------------|----------------------|
| Resistivity (Ωcm) | 2.7×10^{-3} | 4.7×10^{-4} |
| Mobility (cm^2/Vs) | 25 | 18 |
| Carrier concentration (cm^{-3}) | 8×10^{19} | 7.5×10^{20} |
| Transmittance (%) | 90 | 90 |
| Optical band gap (eV) | 3.3 | 3.52 |

III. 결과 및 고찰

그림 1은 대기중과 10^{-5} torr의 진공중에서 1시간 열처리한 순수한 ZnO 시편들의 4점측정법으로 측정된 비저항의 변화를 나타낸 것이다. 공기중에서 열처리한 ZnO 박막은 열처리온도가 증가함에 따라 비저항이 현저하게 증가하였다. 400℃ 이상에서는 4점측정법의 측정한계를 넘었으므로 평행전극을 증착한 후 다음의 (1)식으로부터 저항을 측정한 후 비저항을 계산하였다.

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (1)$$

여기서 R은 저항을, ρ 는 비저항을, l은 전극 간격을, A는 단면적을 나타낸다. 대기중에서 열처리한 시편은 200 °C이상에서 비저항의 현저한 증가가 관찰되었다. 비저항의 증가는 ZnO 박막의 표면과 결정입계에서의 산소의 화학적 흡착에 기인하는 것으로 보인다^[9]. 10⁻⁵ torr의 진공중에서 열처리한 시편은 300 °C이상의 온도에서 비저항이 서서히 증가하다가 400 °C부터 급격하게 증가하였다. 이는 ZnO 박막의 미세구조의 변화에 기인하여 ZnO 박막의 조성이 화학양론적으로 변하기 때문으로 보인다. Minami 등^[10]은 200 °C이상의 온도에서 진공중에서 열처리한 시편에서의 현저한 비저항의 증가를 관찰하였으며, Hall 효과의 측정으로부터 캐리어 농도와 Hall 이동도의 감소에 기인한다고 보고하였다. 수소 플라즈마 분위기에서 열처리한 ZnO 박막은 500 °C까지는 1 승정도만 비저항이 변화였다. 수소 플라즈마 분위기에서 비저항의 변화가 관찰되지 않은 것은 열처리 중에 ZnO 박막이 수소플라즈마에 노출되어 수소와의 환원반응에 의해 산소도 함께 결핍되기 때문이다^[10,11].

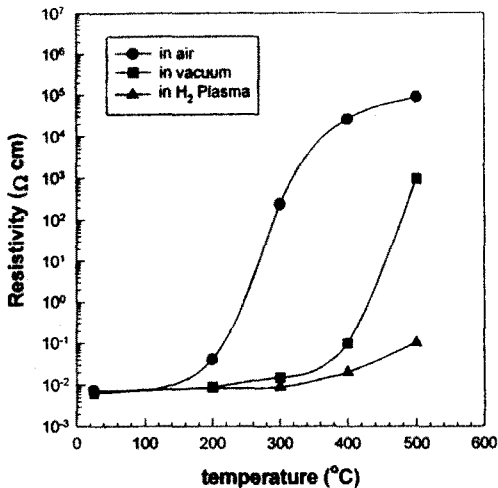


그림 1. 대기, 진공, 및 수소플라즈마 중에서 열처리한 순수한 ZnO박막의 비저항 변화

Fig. 1. Dependence of the resistivity of undoped ZnO thin films on heat treatment temperature in air, vacuum and H₂ plasma ambients.

그림 2는 같은 조건으로 열처리된 Al이 도핑된 AZO 막의 열처리온도에 따른 비저항의 변화를 보인 것이다. 대기중에서 열처리한 AZO 박막은 ZnO 박막과는 달리 300 °C이상에서 비저항의 현저한 증가가 나타났으며 이 역시 AZO 박막표면과 결정입계에서의 산소의 화학적 흡착에 기인하는 것으로 보인다. 순수한 ZnO 박막에 비해 비저항의 증가가 현저해지는 온도가 200 °C에서 300 °C정도로 증가한 것은 Al의 도핑효과가 막의 미세구조의 변화에 의한 비저항의 증가에 미치는 영향보다는 크기 때문으로 보인다. 10⁻⁵ torr의 진공 및 수소플라즈마 분위기에서는 비저항의 변화가 거의 관찰되지 않았다. 이는 Al의 도핑이 막의 미세구조 변화에 의한 비저항의 증가에 미치는 영향보다도 훨씬 크기 때문이다. 이러한 결과는 불순물이 의도적으로 도핑된 ITO(In₂O₃:Sn)투명도전막의 경우에도 같은 결과가 나타나는 것으로 보고되어 있다^[10].

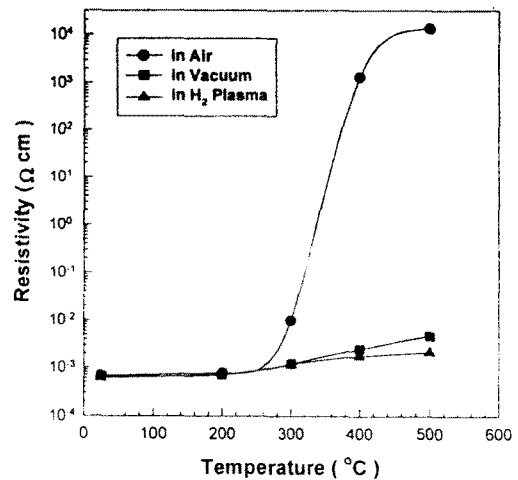


그림 2. 대기, 진공 및 수소플라즈마 중에서 열처리한 AZO 박막의 비저항의 변화

Fig. 2. Dependence of the resistivity of AZO thin films on heat treatment temperature in air, vacuum and H₂ plasma ambients.

그림 3은 수소 플라즈마 분위기에서 열처리한 AZO 박막을 van der Pauw법으로 비저항, Hall 이동도 및 캐리어 농도를 측정된 것이다. 열처리온도가 300 °C까지는 비저항, Hall 이동도 및 캐리어 농도에 변화가 거의 없었으나 300 °C이상에서 Hall 이동도의 증가가 미소하게나마 관찰되었다.

이상에서 AZO 박막은 Al의 도핑에 의해 진공 및 수소플라즈마 분위기에서 ZnO 박막에 비해 전기적 특성이 훨씬 안정화되어 있음을 알 수 있다.

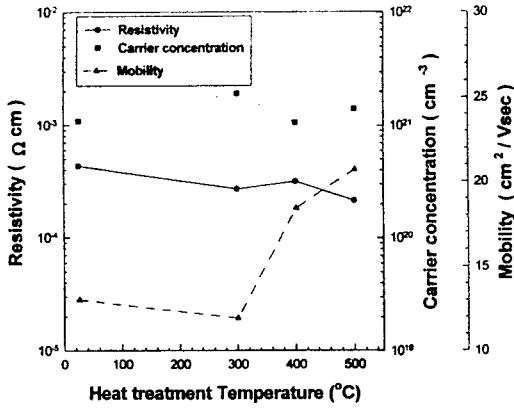


그림 3. 수소 플라즈마 분위기에서 열처리한 AZO 박막의 Hall 효과

Fig. 3. Variations of the resistivity, Hall mobility and carrier concentration with heat treatment temperature in H₂ plasma ambient.

그림 4는 대기, 진공 및 수소플라즈마 분위기중에서 열처리한 순수한 ZnO막의 열처리온도에 따른 광투과도의 변화를 나타낸 것이다. 순수한 ZnO막에서는 열처리 온도와 분위기에 무관하게 광투과도의 변화는 가시광 전영역을 걸쳐 관찰되지 않았다. 광흡수계수 α 는 다음식과 같이 정의된다.

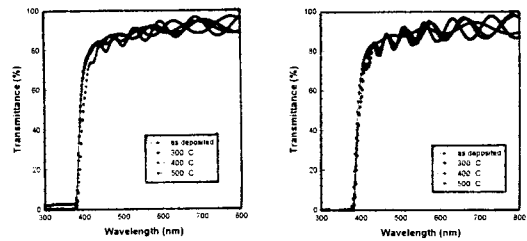
$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (2)$$

여기서 I는 투과된 광의 세기이며, I₀는 입사광의 세기이다. 그리고 α 는 광흡수계수를 나타내며 t는 막의 두께를 나타낸다. 식 (2)로부터 광투과도는 I/I₀이므로 광흡수계수를 구할 수 있다. 일반적으로 광흡수계수와 입사 포톤(photon)의 관계는 물질의 천이형으로 부터 결정되며 직접천이형 반도체에서의 광흡수계수와 포톤에너지 사이의 관계는 다음의 (3)식과 같이 표시된다.

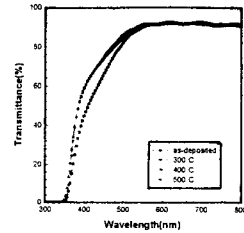
$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

여기서 α 는 광흡수계수, h는 Planck상수, ν 는 입사포톤의 진동수를 나타내며 E_g는 광학적 에너지 밴드갭(optical energy band gap)을 나타낸다. 식 (3)으로부터,

광흡수계수의 제곱 $\alpha^2=0$ 이 되는 포톤에너지가 E_g와 같으므로 직선영역을 외삽하여 E_g를 구할 수 있다. 이 결과 열처리하지 않은 순수한 ZnO 박막의 광학적 밴드갭은 3.3 eV정도이나 열처리온도와 열처리 분위기와 상관없이 광학적 밴드갭의 변화는 Al이 도핑된 ZnO 박막에 대한 연구에서 Al 도핑량에 따라 많게는 0.2 eV이상 이동될 수 있음을 감안할 때에 미미한 것이라 생각된다^[12].



(a) in air (b) in vacuum



(c) in H₂ Plasma

그림 4. 대기 및 진공 중에서 열처리 한 순수한 ZnO 박막의 열처리 온도에 따른 광투과도특성의 변화

Fig. 4. Dependence of the transmittance of undoped ZnO thin films on heat treatment temperature at various heat treatment ambients.

그림 5는 대기, 진공 및 수소플라즈마 분위기에서 AZO막을 열처리온도에 따라 1시간씩 열처리한 시편들의 광투과도 곡선을 나타낸 것이다. 550 nm 이상의 가시광 영역에서는 광투과도의 감소는 관찰되지 않았으나 단파장의 가시광 영역에서는 400 °C이상에서 광투과도가 감소하였다. 이에 따라 광흡수단도 400 °C이상에서는 순수한 ZnO막에 비해 현저하게 장파장쪽으로 이동함을 관찰할 수 있었다. 이에 따라 광학적 밴드갭도 열처리 전에 비해 0.1 eV에서 0.2 eV정도 감소하였다. 광학적

밴드갭의 감소는 막내의 캐리어농도에 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 본 논문 사용된 시편의 경우 열처리하지 않은 AZO박막은 Al의 도핑량에 따라 광학적 밴드갭이 크게 영향을 받는 것으로 나타났으며 캐리어 농도의 1/3승에 비례하여 증가하였다^[12]. 그러나 열처리온도 400 °C 및 500 °C에서 비저항의 변화가 AZO막에 대하여 관찰되지 않은 것을 고려하면 광학적 밴드갭의 감소나 광흡수단의 장파장으로의 이동을 상쇄하는 다른 요인이 존재할 것으로 생각된다. 그러나 4500 Å 이상의 파장에서는 광투과도의 현저한 변화는 시편의 종류와 열처리 조건에 무관하게 관찰되지 않아 광투과도가 안정되어 있음을 알 수 있었다.

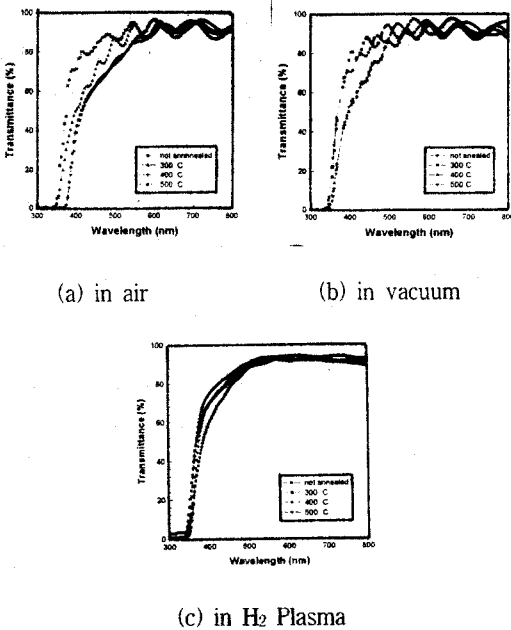


그림 5. 대기 및 진공중에서 열처리 한 AZO 박막의 열처리 온도에 따른 광투과도특성의 변화
 Fig. 5. Dependence of the transmittance of AZO thin films on heat treatment temperature at various heat treatment ambients.

IV. 결론

10⁻³ Ωcm대의 비저항과 가시광영역에서 90 %정도의 광투과도를 갖는 순수한 ZnO박막과 10⁻¹ Ωcm대의 비저항과 가시광영역에서 90 %정도의 광투과도를 갖는 Al이 도핑된 ZnO투명도전막을 고주파 마그네트론 스퍼

터링법으로 제조하고 대기 및 10⁻⁵ torr의 진공 중에서 열처리온도를 변화시켜 가면서 1시간동안 열처리하여 열처리조건에 따른 전기적 및 광학적 특성을 구하였다.

대기중에서 열처리한 경우 순수한 ZnO 박막과 AZO 박막이 열처리온도가 증가함에 따라 비저항은 현저하게 증가하였다. 순수한 ZnO 박막은 200 °C이상에서 비저항이 증가하기 시작하였으나 AZO 박막의 경우에는 300 °C이상에서부터 비저항이 현저하게 증가하였다. 두 경우 모두 500 °C이상에서는 비저항이 5 승이상 현저하게 증가하였다. 이러한 비저항의 증가는 열처리동안 대기중의 산소에 의한 막표면과 입자계면에 화학적 흡착이 비저항 변화에 주된 역할을 하기 때문으로 보인다. 진공중에서 열처리한 시편의 경우 순수한 ZnO 박막은 300 °C이상에서 비저항이 급격하게 증가하나 대기중에서 열처리한 박막에 비해 비저항이 급격하게 증가하는 온도가 100 °C정도 상승하였다. 이는 순수한 박막의 경우 진공 중에서의 열처리에 의하여 외부 산소의 화학 흡착이 아닌 막내의 화학적 조성이 화학양론적으로 바뀌거나 막내의 미세구조의 변화때문으로 생각되나 원인은 분명하지 않다. 또한 진공 중에서 열처리한 AZO 박막의 비저항은 열처리하지 않은 시편에 비해 비저항의 변화가 거의 관찰되지 않았다. 비저항의 증가가 관찰되지 않은 것은 외부에서 의도적인 Al의 도핑이 비저항변화에 주된 역할을 하기 때문이며 진공중 고온에서 훨씬 안정된 전기적 특성을 보인다.

대기 및 진공 중에서 열처리한 순수한 ZnO 박막의 열처리온도에 따른 광투과도 곡선에서 가시광영역에서의 광투과도의 감소는 관찰되지 않았으며 광학적 밴드갭에서의 변화도 아주 미미하였다. 그러나 AZO 박막의 열처리온도에 따른 광투과도 곡선에서 가시광영역의 450 nm이상에서는 광투과도의 감소가 관찰되었으나 400 °C이상에서 열처리한 시편의 경우 450 nm이하의 파장에서 광투과도의 감소가 관찰되었으며 이는 광흡수단이 장파장쪽으로 이동함을 의미한다. 이에 따라 광학적 에너지 밴드갭도 열처리하지 않은 시편의 3.52 eV으로부터 약 0.1~0.2 eV정도 감소하는 것으로 나타났다.

AZO 박막이 순수한 막에 비해 열적으로 전기적 특성이 안정화되어 있음을 알 수 있다. 또한 광투과도의 현저한 변화도 관찰되지 않아 투명도전막으로 많은 응용이 기대된다.

감사의 글

본 연구는 경상대학교 부설 정보통신연구센터의 연구비지원에 의한 것임

참 고 문 헌

- [1] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain and C. Jagadish, Semiconducting transparent thin films, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1995.
- [2] T. Nagamoto, Y. Maruta and O. Omoto, "Electrical and optical properties of vacuum evaporated indium tin oxide films with high electron mobility," Thin Solid Films, 192, pp. 17-25, 1990.
- [3] R. G. Goodchild, J. B. Webb and D. F. Williams, "Electrical properties of highly conductive and transparent thin films of magnetron sputtered SnO₂," J. Appl. Phys., 57(6), pp. 2308-2310, 1984.
- [4] Z. C. Zin, I. Hamberg and C. G. Granqvist, "Optical properties of sputter-deposited ZnO:Al thin films," J. Appl. Phys., 64(10), pp. 5117-5138, 1988.
- [5] J. B. Webb, D. F. Williams and M. Buchanan, "Transparent and highly conductive films of ZnO prepared by rf reactive magnetron sputtering," Appl. Phys. Lett., 39(8), pp.640-642, 1981.
- [6] T. Minami, H. Nanto and S. Takata, "Highly conductive and transparent ZnO thin films prepared by rf magnetron sputtering in an applied external dc magnetic field," Thin Solid films, 124, pp.43-47, 1985.
- [7] T. Minami, H. Nanto and S. Takada, "Highly conductive and transparent aluminum doped zinc oxide thin films prepared by r.f. magnetron sputtering, Jpn. J. Appl Phys., pp. L280-L282, 1984.
- [8] T. Minami, H. Nanto and S. Takata. "Optical properties of aluminium doped zinc oxide thin films prepared by r.f. magnetron sputtering, Jpn. J. Appl. Phys., 24(8), pp. L605-L607, 1985.
- [9] S. Takata, T. Minami and H. Nanto, "The stability of aluminium-doped ZnO transparent electrodes fabricated by sputtering," Thin Solid Films 135, pp. 184-187, 1986.
- [10] T. Minami, H. Sato, H. Nanto and S. Takada, "Heat treatment in hydrogen gas and plasma for transparent conduction oxide films such as ZnO, SnO₂ and indium tin oxide," Thin Solid films, 176, pp. 227-282, 1989.
- [11] R. H. Mauch and H. W. Schock, "Highly transparent and conductive ZnO:Al thin films for photovoltaic application," 10th European Photovoltaic Solar Energy Conference, pp. 88-91, 1991
- [12] Ki Cheol Park, Dae Young Ma and Kun Ho Kim, "The physical properties of Al doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering," Thin Solid Films 305, pp. 201-209, 1997.

著 者 紹 介



유권규

1972년 12월 27일생. 1995년 경상대학교 전자재료공학과 졸업(학사). 현재 경상대학교 전자재료공학과 석사과정.

주관심분야 : 가스센서, 투명도전막, SAW 필터.

김정규

『센서학회지 제6권 2호』 논문 97-6-2-11 p. 171 참조.
현재 경상대학교 공과대학 전기전자공학부 부교수

박기철

『센서학회지 제6권 2호』 논문 97-6-2-11 p. 171 참조.
현재 경상대학교 공과대학 전기전자공학부 교수