

## 수소 분위기에서 후열처리한 상온증착 ZnO:Al 박막의 전기적 특성 분석

### Analysis of Electrical Property of Room Temperature-grown ZnO:Al Thin Films Annealed in Hydrogen Ambient

정운환<sup>1</sup>, 진 호<sup>1</sup>, 김호걸<sup>1</sup>, 박춘배<sup>1,a</sup>  
(Yun-Hwan Jeong<sup>1</sup>, Hao Chen<sup>1</sup>, Hu-Jie Jin<sup>1</sup>, and Choon-Bae Park<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

In this paper, to establish growth technology of ZnO:Al thin films at low temperature applied to photoelectronic devices, ZnO:Al were prepared by RF magnetron sputtering on glass substrate at room temperature using different RF power with subsequent annealing process at different temperature in H<sub>2</sub> ambient. The resistivity of hydrogen-annealed ZnO:Al thin film at temperature of 300 °C was reduced to  $8.32 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  from  $9.44 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  which was optimal value for as-grown films. X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) revealed that improved electrical properties are ascribed to desorption of the negatively charged oxygen species from the grain boundary surfaces by the hydrogen annealing process.

**Key Words** : ZnO:Al, TCO, RF magnetron sputtering, Hydrogen annealing process

#### 1. 서론

1907년 Badeker에 의해 스퍼터링법으로 제조한 CdO 박막에 관한 연구가 발표된 이후 투명전도막에 대한 관심은 지속적으로 증가하고 있다. 최근에 투명전도막은 LED, Photodiode, PDP, LCD, OLED 등의 광산업, Display산업 그리고 태양전지와 같은 대체에너지 산업에도 광범위하게 적용되고 있다[1].

특히 태양전지, LED, Photodiode 등의 광전소자에 적용되는 투명전도막은 높은 전기전도도와 광투과율 외에도 Current spreading layer나 Anti-reflecting Coating(무반사막)으로 사용되어 광전소자의 효율을 향상시키는데 기여하고 있다. 그러나 광전소자에 투명전극을 적용하기 위해서는 선택 식각공정기술이 필요하며, 이로 인해서 저온에서 증착해야하는 문제점을 가지고 있으며, 저온에서 증

착된 박막은 전기적 특성과 광학적특성 그리고 결정성이 떨어지는 단점이 있다. 따라서 저온에서 증착하더라도 고온에서 증착된 특성을 가질 수 있는 저온증착공정기술이 요구되고 있다.

본 연구에서는 저온 증착 ZnO:Al 박막의 전기적 특성에 가장 큰 영향을 미치는 결정성을 향상시키기 위한 공정기술을 확립하기 위해서 RF Magnetron sputtering 방법을 이용하여 상온에서 ZnO:Al 박막을 증착하고, 수소 분위기에서 열처리를 실시하였다. 수소열처리 전과 후의 ZnO:Al 박막의 전기적 특성과 미세구조를 비교 분석하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 실험방법

광전소자에 투명전도막을 적용하기 위한 최적의 저온증착공정조건을 확립하기 위하여 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 유리기판(Corning 1737) 위에 ZnO:Al 박막을 증착하였다. 사용된 타겟은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 2 wt% 첨가된 ZnO 세라믹 타겟을 사용하

1. 원광대학교 전기전자및정보공학부, WRISS  
(전북 익산시 신용동 344-2)  
a. Corresponding Author : cbpark@wonkwang.ac.kr  
접수일자 : 2009. 3. 6  
심사완료 : 2009. 3. 23

였다. 초기 진공도는  $8 \times 10^{-6}$  Torr, 작업진공도는 2 mTorr로 하였다. 기판 온도는 상온으로 설정하였고, RF 파워를 50, 100, 150, 200 W로 변화를 주었다. 저온에서 증착된 ZnO:Al 박막의 결정성 향상과 전기적 특성을 향상시키기 위해서 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 수소분위기 250, 300, 350, 400 °C에서 1시간동안 각각 in-situ annealing을 실시하였다. 표 1에 ZnO:Al 박막의 저온 증착을 위한 RF 마그네트론 스퍼터링 조건이 정리되었다.

표 1. ZnO:Al 박막 저온 증착을 위한 RF 마그네트론 스퍼터링 조건.

Table 1. Conditions of RF magnetron sputtering to deposit ZnO:Al thin films at low temperature.

파라미터	공정조건	
타겟	ZnO:Al(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 wt%)	
기판	Glass(corning 1737)	
증착	초기압력(Torr)	$8 \times 10^{-6}$
	작업압력(mTorr)	2, Ar
	RF 파워(W)	50, 100, 150, 200
	기판온도(°C)	room temperature
후열처리	분위기	H <sub>2</sub>
	온도(°C)	250, 300, 350, 400
	시간(hr)	1

## 2.2 특성분석

RF 파워를 파라미터로하여 증착된 ZnO:Al 박막과 수소분위기 열처리된 ZnO:Al 박막의 결정성을 관찰하기 위해서 HR-XRD(High Resolution X-ray Diffraction)을 사용하였고, 수소열처리 전과 후의 ZnO:Al 박막의 전기적 특성을 분석하기 위해서 홀 측정 장비(HMS-3000)를 이용하여 비저항, 홀이동도, 캐리어농도를 측정하였다. 또한 수소열처리 전과 후의 ZnO:Al 박막의 Zn와 O의 정량분석과 함께 결합에너지를 XPS(X-ray Photoelectron Spectrometer)를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 구조적 특성 분석

그림 1은 as-deposited와 hydrogen-annealed ZnO:Al 박막의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 수소열처리 전과

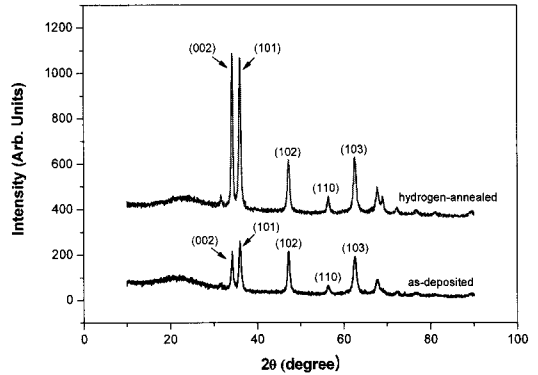


그림 1. 수소 열처리된 ZnO:Al 박막의 XRD 패턴.  
Fig. 1. XRD pattern of hydrogen-annealed ZnO:Al thin films.

후의 ZnO:Al 박막은 모두 (002), (101) 방면에서 피크가 나타났고, 기판에 수직방향으로 C-축 배향 증착되었음을 확인하였으며, 수소열처리 후에 XRD 피크의 강도는 큰 차이가 있음을 확인하였다. 수소열처리 후에 ZnO:Al 박막의 C-축 배향성은 향상되었으며, as-deposited ZnO:Al 박막에서는 (002) 피크가 34.2°에서 나타났으나 수소열처리된 ZnO:Al 박막은 34.4°에서 나타났다. 이러한 결과는 수소분위기 후 열처리 공정을 통해 ZnO:Al 박막증착 과정에서 발생한 스트레스 감소에 의한 것으로 판단된다[2,3].

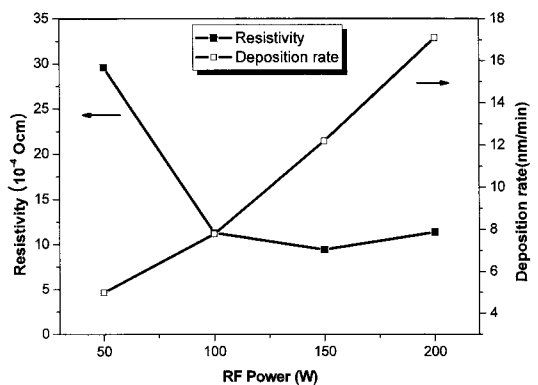


그림 2. RF 파워에 따른 ZnO:Al 박막의 증착률과 비저항.

Fig. 2. Deposition rate and resistivity of ZnO:Al films with different RF power.

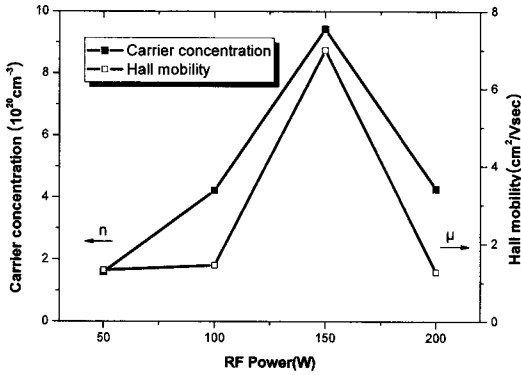


그림 3. RF 파워에 따른 ZnO:Al 박막의 캐리어농도와 이동도.

Fig. 3. Carrier concentration and Hall mobility of ZnO:Al films with different RF power.

### 3.2 전기적 특성 분석

그림 2는 ZnO:Al 박막의 RF 파워에 따른 증착률과 비저항의 관계를 보여주고 있으며, 그림 3은 RF 파워에 따른 캐리어농도와 이동도를 보여주고 있다. RF 파워가 50에서 150 W로 증가함에 따라 증착률이 5 nm/min에서 12.2 nm/min로 증가하였으며, 비저항은  $2.96 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 에서  $9.44 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 로 감소하였다. RF 파워가 증가함에 따라 증착률이 증가하는 이유는 RF 파워가 증가함에 따라 기판에 도달하는 스퍼터된 원자들의 에너지가 증가하기 때문으로 판단된다[4,5]. 또한, RF 파워가 증가함에 따라 저항률이 감소하는 것은 RF 파워가 증가함에 따라 증착률이 증가하였고, 증착률이 증가함으로써 interstitial Zn의 농도가 증가하였으며, 이로 인해 캐리어농도가 증가하여 비저항이 감소한 것으로 판단된다. 그러나 그 이상의 전력에서 저항이 증가하는 이유는 과도한 증착률로 인한 interstitial Al의 농도가 증가하여, 이로 인해 캐리어농도가 감소하여 비저항이 증가한 것으로 판단된다[6]. RF 파워 150 W에서  $9.44 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 의 가장 낮은 비저항 특성을 보였다. 그림 4는 수소 가스 분위기에서 열처리 온도변화에 대한 ZnO:Al 박막의 비저항, 캐리어농도, 이동도를 보여주고 있다. As-deposited ZnO:Al 박막을 수소 열처리한 결과 300 °C의 온도에서 비저항이  $8.32 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 으로 감소하였다. 수소열처리 후에 비저항의 감소는 ZnO:Al 박막의 그레인 바운더리 표면에 부착된 산소가 수소와 결

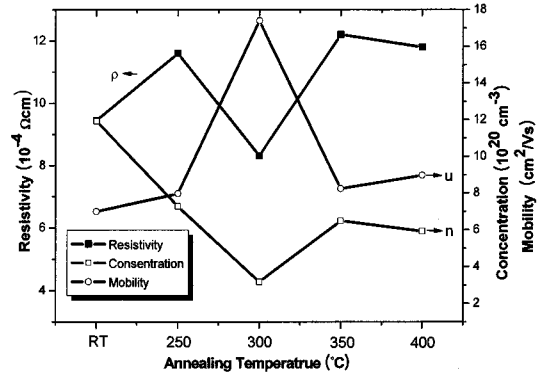


그림 4. 수소열처리에 따른 ZnO:Al 박막의 전기적 특성.

Fig. 4. Electrical properties of ZnO:Al thin films with hydrogen-annealing.

합하여 제거된 것으로 판단되며, 그 화학 반응식은 다음과 같다.

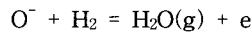


그림 5와 같이 수소열처리 전 ZnO:Al 박막은 결정입계(grain boundary) 내에 칩입형 또는 변위된 결합 형태로 존재하는 산소에 의해 생성된 양이온에 의해서 높은 에너지를 가지므로 포텐셜 장벽의 높이가 높고 공핍층의 폭은 넓어진다. 그러나 수소열처리 후에 박막의 결정입계 내에 존재하는 산소가 제거됨으로써 포텐셜 장벽의 높이는 낮아지고 공핍층의 폭은 좁아진다. 따라서 전자의 장벽 이동이 용이하게 됨에 따라 이동도가 증가하면서 비저항이 감소한 것으로 판단된다.

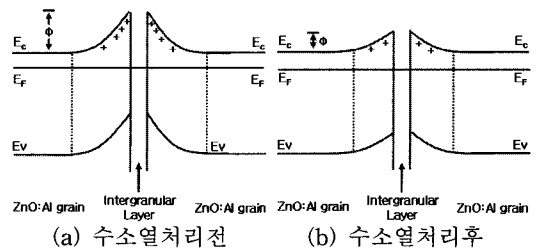


그림 5. 수소열처리 전후의 따른 double-schottky 장벽.

Fig. 5. Double-schottky barrier before and after hydrogen-annealing.

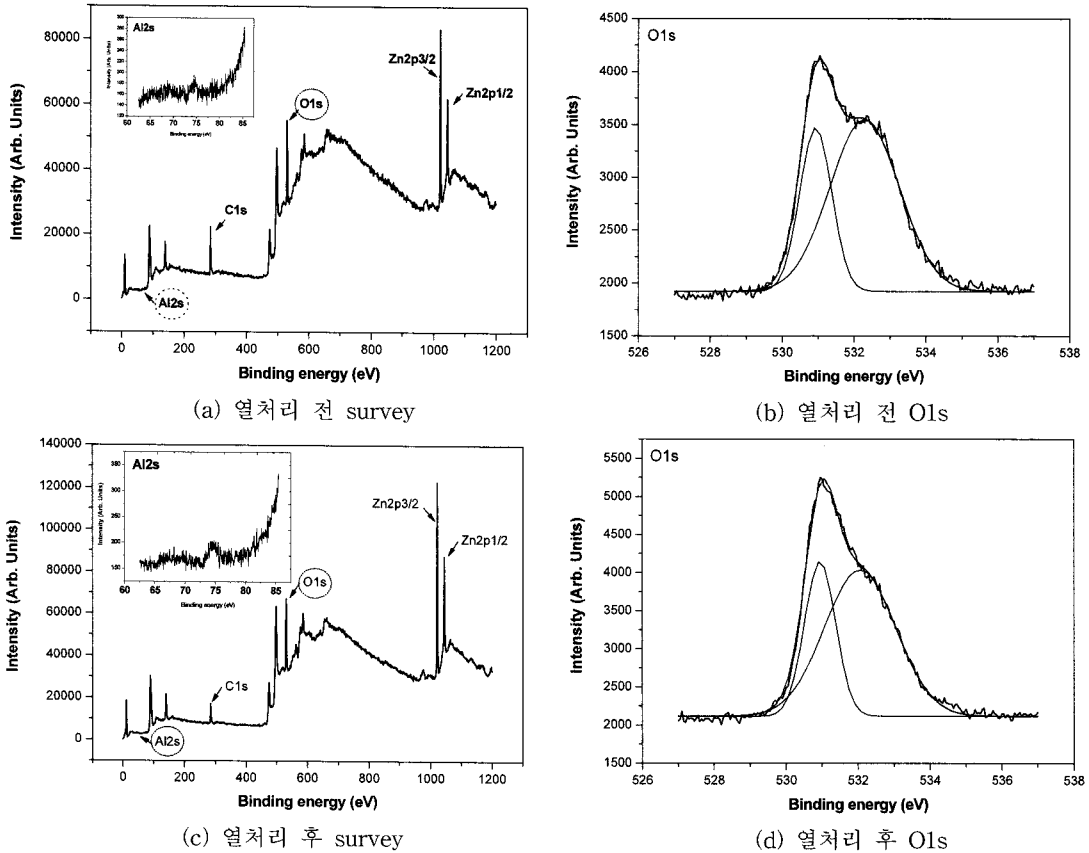


그림 6. ZnO:Al 박막의 수소 열처리 전·후의 XPS 스펙트럼.

Fig. 6. XPS spectra of ZnO:Al thin film before and after hydrogen annealing.

### 3.3 XPS 스펙트럼 분석

수소 분위기 열처리 후에 ZnO:Al 박막의 그레인 바운더리 표면에 부착된 산소량의 감소를 확인하기 위해서 XPS 스펙트럼 분석을 실시하였다. 그림 6 (a)와 (c)는 수소열처리 전과 후의 ZnO:Al 박막의 XPS 스펙트럼 survey를 보여주고 있으며, O1s, Al2p, Zn2p1/2, Zn2p3/2 피크가 관찰되었다. 그림 (c)에서 나타난 바와 같이 전반적으로 수소열처리 후에 결합에너지의 피크의 강도는 증가하였지만, 피크의 위치는 열처리 전과 같은 형태를 보여주고 있다. 전체적인 피크의 위치를 보면 1022 eV에서 Zn2p3/2 피크가 관찰되었으며, O1s의 결합에너지는 그림 6의 (b), (d)에 자세히 나타낸 바와 같이 Gauss fitting에 의해 530.5 eV 와 532.4 eV에서 두 개의 peak이 관찰되었다. 530.5 eV는 Zn원자로 둘러싸여있는 ZnO wurtzite 구조의 O<sup>2-</sup> 이온 상태의 peak이며, 532.4 eV는 ZnO의 그레인 바운더리 표

면에 부착된 O<sup>2-</sup> 이온 상태의 peak 이다[7,8]. 수소 열처리 후에 532.4 eV의 peak가 감소된 것을 확인할 수 있으며, 이는 그레인 바운더리 표면에 부착된 산소의 양이 감소한 것으로 판단된다. Al2p의 스펙트럼을 분석한 결과 74.2 eV peak는 Al이 금속 상태(72.4 eV)가 아닌 Al-O의 본딩상태로 Zn에 Al이 치환된 것을 확인할 수 있다. 또한 XPS 성분분석을 통해 수소열처리 전과 후의 O 대 Zn비를 확인한 결과 수소열처리 전에는 O:Zn = 2.4:1 이고, 수소열처리 후에는 O:Zn = 1.4:1 이었다. 따라서 XPS 분석결과, 수소열처리로 인해서 ZnO:Al 박막의 산소량이 감소된 것을 확인할 수 있다.

### 4. 결론

본 연구에서는 광전소자에 ZnO:Al 투명전극을 적용하기 위한 저온증착공정기술을 확립하기 위해

서 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 상온에서 ZnO:Al 박막을 증착하고, 수소분위기에서 1시간동안 열처리를 실시하였다. 저온에서 증착된 ZnO:Al 박막은 300 °C 수소열처리를 통해 그레인 바운더리 표면에 부착된 산소를 제거함으로써  $8.32 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 의 낮은 비저항 특성을 나타내었으며, 뛰어난 C-축 배양성 특성과 스트레스 감소로 인해 결정성이 증가되었다. 따라서 광전소자에 ZnO:Al 투명전극을 적용하기 위한 저온증착 요건을 충족시키면서도 ZnO:Al 박막의 전기적 특성을 기대할 수 있다.

### 감사의 글

본 연구는 중소기업청에서 지원하는 산학연협력 기업부설연구소설치지원사업의 연구결과로 수행되었음.

### 참고 문헌

- [1] T. Minami and T. Miyata, "Present status and future prospects for development of non-or reduced-indium transparent conducting oxide thin films", *Thin Solid Films*, Vol. 517, No. 4, p. 1474, 2008.
- [2] 김경민, 진은미, 박춘배, "LED 효율 향상을 위한 Texture구조 AZO 박막의 제조와 광학적 특성분석", *전기전자재료학회논문지*, 19권, 10호, p. 901, 2006.
- [3] G. J. Fang, D. Li, and B. L. Yao, "Influence of post-deposition annealing on the properties of transparent conductive nanocrystalline ZAO thin films prepared by RF magnetron sputtering with highly conductive ceramic target", *Thin Solid Films*, Vol. 418, No. 2, p. 156, 2002.
- [4] D. Song, "Effects of rf power on surface-morphological, structural and electrical properties of aluminium-doped zinc oxide films by magnetron sputtering", *Applied Surface Science*, Vol. 254, No. 1, p. 4171, 2008.
- [5] D. J. Kwak, M. W. Park, and Y. M. Sung, "Discharge power dependence of structural and electrical properties of Al-doped ZnO conducting film by magnetron sputtering(for PDP)", *Vacuum*, Vol. 83, No. 1, p. 113, 2008.
- [6] 정윤환, 김호걸, 박춘배, "Aluminium-doped zinc oxide 투명전도막을 적용한 photodiode의 수광 효율 향상", *전기전자재료학회논문지*, 21권, 9호, p. 863, 2008.
- [7] Z. G. Wang, X. T. Zu, X. Zhu, and L. M. Wang, "Green luminescence originates from surface defects in ZnO nanoparticles", *Physica E*, Vol. 35, No. 1, p. 199, 2006.
- [8] H. J. Jin, Y. H. Jeong, and C. B. Park, "Realization and analysis of p-type ZnO:Al thin film by RF magnetron sputtering", *Trans. EEM*, Vol. 9, No. 2, p. 67, 2008.