

기판온도에 의한 AZO 박막의 전기적 및 광학적 특성 변화

강성준* · 정양희**

Dependence of Electrical and Optical Properties on Substrate Temperatures of AZO Thin Films

Seong-Jun Kang* · Yang-Hee Joung**

요약

본 연구에서는 본 연구에서는 펄스 레이저 증착법으로 기판온도에 따른 AZO($\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{wt}\%$)박막을 제작하여, 구조적 특성과 전기적 및 광학적 특성을 조사하였다. 기판온도 400°C 에서 증착한 AZO박막에서 가장 우수한 (002) 배향성을 나타내었으며, 이때의 반가폭은 0.42° 였다. 전기적 특성을 조사한 결과, 기판온도가 상승함에 따라 캐리어 농도와 이동도는 증가하였고 비저항은 감소하였다. 가시광 영역에서의 평균 투과도는 기판온도에 상관없이 85% 이상의 높은 값을 나타내었고, 기판온도에 상승함에 따라 캐리어 농도가 증가하고 이로 인해 에너지 밴드갭이 넓어지는 Burstein-Moss효과도 관찰할 수 있었다. 기판온도 400°C 에서 증착한 AZO박막의 비저항과 재료평가지수는 각각 $6.77 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 과 $1.02 \times 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 로 가장 우수한 값을 나타내었다.

ABSTRACT

We prepared AZO ($\text{Al}_2\text{O}_3:3\text{wt}\%$) thin films according to the substrate temperature using the pulsed laser deposition method and the structural, electrical, and optical properties of the thin films were investigated. The AZO thin film deposited at 400°C showed the best (002) orientation and the FWHM was 0.38° . As a result of the investigation of electrical properties, it was confirmed that the carrier concentration and mobility increased and the resistivity decreased as the substrate temperature increased. The average transmittance in the visible light region showed a high value of 85% or more regardless of the substrate temperature. The Burstein-Moss effect, in which the carrier concentration would increase with increasing substrate temperature thereby widening the energy band gap, was also observed. The resistivity and the figure of merit of the AZO thin film deposited at a substrate temperature of 400°C were $6.77 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and $1.02 \times 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ respectively, showing the best value.

키워드

AZO Thin Film, Resistivity, Transmittance, Figure of Merit, Burstein-Moss Effect
AZO 박막, 비저항, 투과도, 재료평가지수, Burstein-Moss 효과

* 전남대학교 전기및반도체공학전공
(ferroksj@jnu.ac.kr)

** 교신저자 : 전남대학교 전기및반도체공학전공
• 접수일 : 2023. 10. 17
• 수정완료일 : 2023. 11. 14
• 게재확정일 : 2023. 12. 27

• Received : Oct. 17, 2023, Revised : Nov. 14, 2023, Accepted : Dec. 27, 2023

• Corresponding Author : Yang-Hee Joung
Dept. of Electrical & Semiconductor Engineering
Email : jyanghee@jnu.ac.kr

I. 서론

투명전도막은 우수한 전기전도도와 가시광 영역에서의 높은 광투과도를 가지고 있는 재료로서 디스플레이, 태양전지, 발광다이오드와 같은 광전소자에 광범위하게 사용되고 있다[1-3]. 최근에 정보화 사회가 더욱 발전해감에 따라 다양한 멀티미디어의 보급 또한 급증하고 있는 추세이다. 또한 인공지능, 빅데이터, 사물인터넷 등으로 대표되는 4차 산업혁명에서도 정보를 빠르고 정확하게 표현해 줄 수 있는 정보디스플레이 소자의 중요성은 더욱 커질 전망이다[4].

ITO는 전기적 및 광학적 특성이 우수하여 대부분의 정보디스플레이 소자에 적용되어 왔으나, 인듐 공급량이 제한되어 있어 가격이 비싸고 화학적 안정성이 떨어지는 문제점이 있어 이를 대체할 새로운 재료를 개발하는 것이 시급한 실정이다[5-7]. 최근에 ITO를 대체할 물질로 전도성 고분자[8]와 그래핀[9] 등의 새로운 투명전도막 재료들이 다양하게 연구 중이지만 높은 저항, 낮은 광투과도, 제작 공정 등의 문제로 아직까지는 상용화에 이르지 못하고 있다. 현재 많은 주목을 받고 있는 재료는 Al, In, Ga 과 같은 3족 원소가 도핑된 ZnO다. 특히, 3족 원소 중에서 Al을 도핑한 AZO박막은 저렴한 가격, 무독성, 환원성 분위기에 대한 내성 등의 장점을 가지고 있어 매우 유망한 재료로 평가받고 있다[10-11]. AZO박막은 다양한 증착 방법을 이용해서 제작될 수 있지만, 주로 스퍼터링 법과 sol-gel 법을 이용해서 이루어져 왔다[12-13]. 스퍼터링 법으로 제작한 AZO박막의 후열처리 효과나 열적 안정성에 대한 연구들과 sol-gel 법을 이용하여 Al 도핑농도의 변화가 박막의 구조적 특성에 미치는 영향 등을 조사하는 것이 주요한 내용이었다. 펄스 레이저 증착법은 증착속도가 빠르고 높은 산소분압에서도 고품질의 박막을 제작할 수 있어 산화물 계열의 박막을 제작하는데 매우 유용한 방법이다[14]. 그럼에도 불구하고 펄스 레이저 증착법으로 AZO박막을 제작하고 그 특성을 연구한 경우는 매우 드문 형편이다. 펄스 레이저 증착법으로 산화막을 제작하는 경우 기판온도는 기판 표면에 도달한 입자들이 적합한 위치로 이동하는데 필요한 에너지를 제공하기 때문에 박막의 특성을 결정짓는 중요한 요소이다.

본 연구에서는 펄스 레이저 증착법으로 기판온도에

따른 AZO박막을 제작하였다. 제작한 박막의 구조적, 광학적, 광학적 특성을 조사하고 이를 토대로 차세대 디스플레이 소자의 투명전도막으로서의 응용 가능성을 연구하였다.

II. 실험방법

AZO박막을 펄스 레이저 증착법으로 석영 기판위에 제작하였다. 증착 전 석영 기판위에 유기물 등의 기판 오염 물질을 제거하기 위해 초음파 세척기를 이용하여 아세톤(15분)/알코올(15분)/증류수(10분)/증류수(15분) 동안 세척하고 질소 가스로 건조하였다. 펄스 레이저 시스템에서 챔버 내의 초기 진공을 5×10^{-6} Torr 까지 형성하였으며, 타겟(ZnO : $Al_2O_3 = 97wt\% : 3wt\%$)의 지름은 1인치이고 순도는 99.99%이다. 레이저 원으로는 248nm 파장을 갖는 KrF excimer 레이저(Lamda Physics, Compex 205)를 사용하였으며 5Hz의 반복 주기로 타겟에 조사하였다. 레이저 에너지 밀도는 $2.0J/cm^2$ 이었고 타겟과 기판사이의 거리는 60mm로 고정하였다. 박막 증착은 산소분압을 200mTorr 로 일정하게 유지하고, 기판온도를 상온에서 400°C로 변화시켜가며 진행하였다.

AZO박막의 결정성과 우선 배향성은 X-ray Diffractomete(XRD, Philips, PW 3020)를 사용하여 2θ 가 $20^\circ \sim 60^\circ$ 범위에서 측정하였고, 박막의 3차원 표면 상태는 Atomic Force Microscope(AFM, VG, Microlab 310F)를 이용하였다. 광학적 투과도 특성은 UV-vis spectrometer(Varian, Cary-500)를 이용하여 측정하였다. 또, 전기적 특성은 van der Pauw법을 이용한 Hall effect measurement(Accent, HL5500PC)로 비저항, 이동도, 캐리어 농도를 측정하였다.

III. 실험 결과

그림 1은 기판온도를 상온에서 200, 300, 400°C 로 변화시켜 가며 증착한 AZO박막의 XRD패턴을 나타낸 것이다. 그림 1에서 보듯이, 모든 AZO박막에서 (002)피크만이 관찰되었으며, 이는 결정립들이 기판에 수직인 c-축으로 우선 배향되었음을 의미하는 것이

다. AZO박막의 결정 성장 방향은 가장 낮은 값을 갖는 표면 자유 에너지에 영향을 받는다. 기판온도가 증가함에 따라 (002)피크의 크기가 점점 증가하여, 400 °C 에서 가장 큰 회절 피크를 나타내었다.

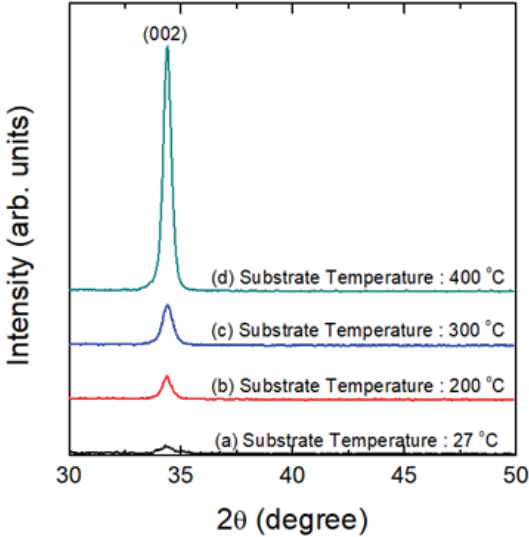


그림 1. 기판온도에 따른 AZO 박막의 XRD 패턴
Fig. 1 XRD patterns of AZO thin films with various substrate temperatures

그림 2는 기판온도 변화에 따른 AZO박막의 반가폭(FWHM), (002)피크의 2θ 값과 결정립 크기를 나타낸 것이다. 기판온도가 상온에서 400 °C 까지 증가함에 따라 반가폭 값은 0.56 에서 0.42° 로 감소하는 추세를 나타내었다. 이는 흡착원자(adatom)들이 기판온도로부터 충분한 에너지를 공급받아 박막내의 적합한 위치로 이동하여 박막의 결정성이 향상되었기 때문이다. 반면에 기판온도가 증가함에 따라 (002)피크의 2θ 값은 34.29 에서 34.41° 로 커지는 경향을 나타내었다. 이러한 피크의 이동은 기판과 박막 사이의 열팽창 계수의 차이와 도핑에 따른 미세 응력 때문인 것으로 보고되고 있다. 결정립 크기는 Scherrer 방정식[15]을 이용하여 계산하였다.

$$D = 0.94\lambda / \beta \cos\theta \quad \dots (1)$$

여기서, D는 결정립의 크기, λ는 X-선의 파장, β는 FWHM 값, θ는 (002)피크의 Bragg 각이다. 기판온도가 증가함에 따라 결정립의 크기는 15.50에서 20.67 nm 로 증가하는 추세를 나타내었다.

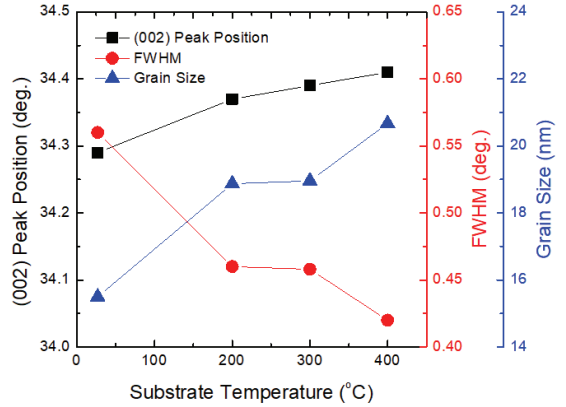


그림 2. 기판온도에 따른 AZO 박막의 반가폭 및 (002) 피크 위치와 결정립 크기

Fig. 2 FWHM, (002) peak position, and grain size of the AZO thin films with various substrate temperatures

그림 3에 기판온도에 따른 AZO박막의 표면형상을 AFM으로 측정된 결과를 나타내었다.

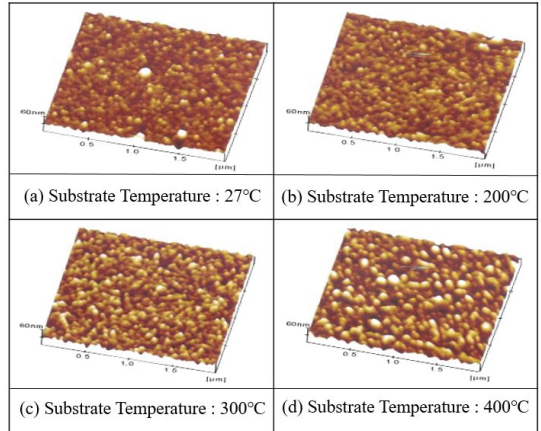


그림 3. 기판온도에 따른 AZO박막의 AFM 표면 형상
Fig. 3 The AFM surface images of the AZO thin films with various substrate temperatures

그림에서 보듯이, 기판온도에 무관하게 모든 AZO 박막이 결함이 없는 조밀한 표면을 가지는 것으로 관

찰되었다. 기판온도가 상온에서 400℃로 증가함에 따라 결정립들의 크기가 점점 커지는 것을 볼 수 있다.

그림 4에 AZO 박막의 표면 거칠기(RMS)값을 나타내었다.

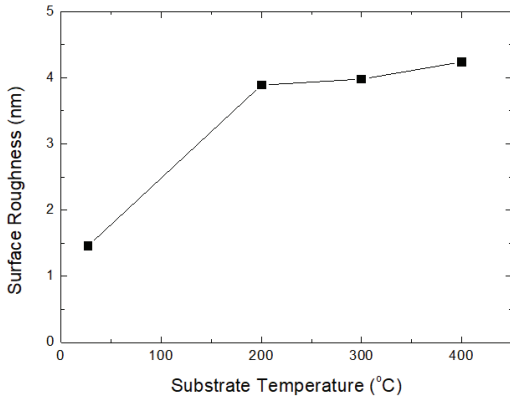


그림 4. 기판온도에 따른 AZO박막의 표면 거칠기
Fig. 4 RMS roughnesses of the AZO thin films with various substrate temperatures

기판온도가 상승함에 따라 표면 거칠기 값도 1.46에서 4.24 nm로 증가하는 것을 볼 수 있었는데, 이는 결정립들의 크기가 커지면서 표면에 영향을 주었기 때문인 것으로 생각된다.

그림 5는 기판온도를 변화시켜 가며 제작한 AZO 박막의 비저항, 이동도, 캐리어 농도를 측정된 결과를 나타낸 것이다.

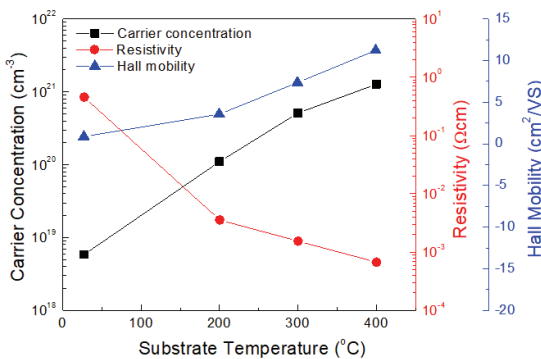


그림 5. 기판온도에 따른 AZO박막의 비저항, 이동도 및 캐리어 농도
Fig. 5 Resistivity, mobility, and carrier concentration of the AZO thin films with various substrate temperatures

그림 5에서 보듯이, 기판온도가 상온에서 400℃로 상승함에 따라 캐리어 농도는 5.87×10^{18} 에서 $1.27 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 로 증가하는 추세를 나타내었다. 이는 기판온도가 상승함에 따라 Al^{3+} 이온이 Zn^{2+} 를 효과적으로 치환해 더 많은 도너를 제공하기 때문인 것으로 생각된다. 이동도도 기판온도에 따라 증가하였고, 400℃에서 $11.24 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 로 가장 큰 값을 나타내었다. 이는 기판온도가 상승함에 따라 박막의 결정성이 향상되어 캐리어 산란이 줄어들었기 때문인 것으로 보인다. 따라서 AZO박막의 비저항은 기판온도가 상승하면 감소하게 되고 400℃에서 $6.77 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 가장 작은 값을 나타내었다.

그림 6은 기판온도에 따른 AZO박막의 투과도 곡선을 나타낸 것이다.

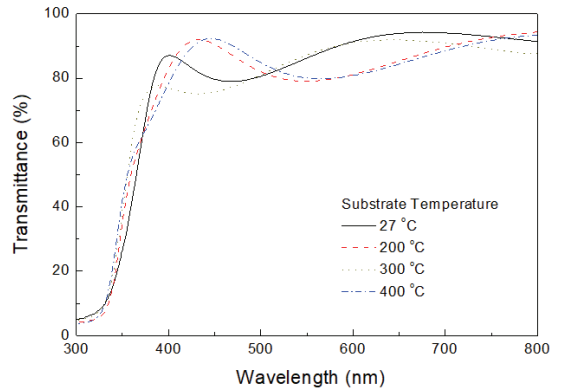


그림 6. 기판온도에 따른 AZO박막의 투과도 곡선
Fig. 6 Optical transmission spectra of the AZO thin films with various substrate temperatures

그림 6에서 보듯이, 기판온도가 상온에서 400℃로 증가함에 따라 투과도 곡선이 단파장 영역으로 이동하는 청색 편이(blue-shift) 현상이 관찰되었다. 이는 에너지 밴드갭이 커졌다는 의미이고 캐리어 농도에 따라 에너지 밴드갭이 변하는 Burstein-Moss효과[16]로 설명될 수 있다. 그림 5에 나타낸 기판온도에 따른 캐리어 농도의 증가 추세와 투과도 곡선의 변화 추세가 일치하는 것을 확인할 수 있다.

기판온도에 따른 가시광(400~800 nm) 영역에서의 평균 투과도와 재료평가지수를 그림 7에 나타내었다. 식 (2)에 나타낸 재료평가지수(FOM)는 투명 전도막의 품질을 나타내는 매우 유용한 도구이다[17].

$$FOM = -1/\rho \ln T_r \quad \dots (2)$$

여기서, ρ 와 T_r 은 각각 비저항과 가시광 영역에서의 평균 투과도이다. 비저항은 그림 5에 나타난 바와 같이 가시광 영역에서의 평균 투과도는 기판온도가 상온, 200, 300, 400°C로 변함에 따라 각각 88.50%, 86.45%, 86.09%, 86.39% 이었다. 기판온도가 증가할수록 재료평가지수가 커지는 것을 볼 수 있었고, 400°C에서 $1.02 \times 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 으로 가장 우수한 값을 나타내었다.

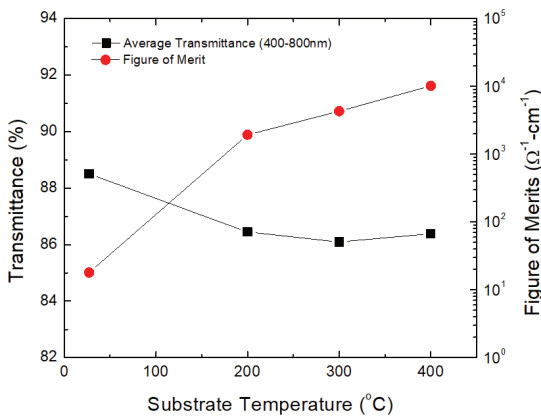


그림 7. 기판온도에 따른 AZO박막의 평균 투과도와 재료평가지수

Fig. 7 Average transmittance and figure of merit of the AZO thin films with various substrate temperatures

IV. 실험결과 논의

본 연구에서는 펄스 레이저 증착법으로 기판온도에 따른 AZO(Al_2O_3 : 3 wt %, ZnO: 97 wt %)박막을 제작하여, 구조적 특성과 전기적 및 광학적 특성을 조사하였다. XRD측정을 통해 기판온도 400°C에서 증착한 AZO박막에서 가장 우수한 (002) 배향성을 나타내었으며, 이때의 반가폭은 0.42° 였다. AZO박막의 표면 거칠기는 기판온도가 상승함에 따라 1.46에서 4.24nm로 증가하는 추세를 나타내었다. 전기적 특성을 조사한 결과, 기판온도가 상승함에 따라 캐리어 농도와 이동도는 증가하였고 비저항은 감소하였다. 기판온도 400°C에서 증착한 AZO박막의 캐리어 농도와 이동도 및 비저항은 각각 $1.27 \times 10^{21}/\text{cm}^3$, $11.24 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 6.77

$\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 가장 우수한 값을 나타내었다. 가시광 영역에서의 평균 투과도는 기판온도에 상관없이 85% 이상의 높은 값을 나타내었고, 기판온도가 증가함에 따라 에너지 밴드갭이 커지는 Burstein-Moss효과를 관찰할 수 있었다. 재료평가지수는 기판온도에 따라 증가하는 추세를 나타내었으며, 400°C에서 $1.02 \times 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 으로 가장 우수한 값을 나타내었다.

V. 결론

본 연구를 통해 AZO박막이 우수한 전기적 및 광학적 특성을 지니고 있어 정보 디스플레이소자의 투명 전도막으로 응용될 수 있음을 알 수 있었다. 또한, 저온공정 개발 및 공정조건들에 대한 좀 더 심도 있는 연구가 이루어진다면 ITO를 대체할 매우 유망한 재료임도 확인할 수 있었다.

References

- [1] D. Kang, S. Kuk, K. Ji, H. Lee, and M. Han, "Effects of ITO precursor thickness on transparent conductive Al doped ZnO film for solar cell applications," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, issue 1, Jan. 2011, pp. 138-141.
- [2] W. Liu, S. Wu, C. Tseng, and C. Hung, "Quality improvement of high-performance transparent conductive Ti-doped GaZnO thin film," *Thin Solid Films*, vol. 570, May 2014, pp. 568-573.
- [3] Y. Joung and S. Kang, "Characteristics of ITZO thin films according to substrate types for thin film solar cells," *J. of the Korea Institute of Electronic Communication Sciences*, vol. 16, no. 6, Dec. 2021, pp. 1095-1100.
- [4] J. Jo and S. Chee, "Display Manufacturing and Application Technology in the Fourth Industrial Revolution," *J. Digit. Contents Soc.*, vol. 19, no. 12, Dec. 2018, pp. 2423 -2429.
- [5] W. Liu, W. Hsieh, S. Chen, and C. Huang, "Improvement of CIGS solar cells with high performance transparent conducting Ti-doped GaZnO thin films," *Sol. Energy*, vol. 174, Sept. 2018, pp. 83-96.

- [6] D. Norton, Y. Heo, M. Ivill, K. Ip, S. Pearton, M. Chisholm, and T. Steiner, "ZnO: growth, doping & processing," *Mater. Today*, vol. 7, issue 6, June 2004, pp. 34-40.
- [7] Y. Joung B. Choi, and S. Kang, "Effect of working pressure on the electrical and optical proerties of ITZO thin films deposited on PES substrate with SiO₂ buffer layer," *J. of the Korea Institute of Electronic Communication Sciences*, vol. 14, no. 5, Oct. 2019, pp. 887-892.
- [8] S. Na, S. Kim, J. Jo, and D. Kim, "Efficient and Flexible ITO-Free Organic Solar Cells Using Highly Conductive Polymer Anodes," *Adv. Mater.*, vol. 20, Nov. 2008, pp. 4061-4067.
- [9] J. Wu, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, and P. Peumans, "Organic Solar Cells with Solution-Processed Graphene Transparent Electrodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, issue 26, July 2008, pp. 263302-1-263302-3.
- [10] B. Sarma, D. Barman, and B. Sarma, "AZO (Al:ZnO) thin films with high figure of merit as stable indium free transparent conducting oxide," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 479, no. 15, June 2019, pp. 786-795.
- [11] Q. Bui, V. Consonni, S. Boubenia, G. Gay, C. Perret, M. Zeghouane, S. Labau, H. Roussel, X. Mescot, G. Ardila, and B. Salem, "High figure-of-merit in Al-doped ZnO thin films grown by ALD through the Al content adjustment," *Materialia*, vol. 31, Sept. 2023, pp. 101863 (1-9).
- [12] K. Necib, T. Touam, A. Chelouche, L. Ouarez, D. Djouadi, and B. Boudine, "Investigation of the effects of thickness on physical properties of AZO sol-gel films for photonic device applications," *J. Alloys Compd.*, vol. 735, no. 25, Feb. 2018, pp. 2236-2246.
- [13] Y. Zhao, W. Ding, Y. Xiao, and P. Yang, "Manipulating the optoelectronic characteristic of AZO films by magnetron sputtering power," *Vacuum*, vol. 210, Apr. 2023, pp. 111849.
- [14] V. Anyanwu and M. Moodley, "PLD of transparent and conductive AZO thin films," *Ceram. Int.*, vol. 49, issue 3, Feb. 2023, pp. 5311-5318.
- [15] Y. Auyoong, P. Yap, X. Huang, and S. Hamid, "Optimization of reaction parameters in hydrothermal synthesis: a strategy towards the formation of CuS hexagonal plates," *Chem. Cent. J.*, vol. 7, Dec. 2013, pp. 1-12.
- [16] Y. Wang, W. Tang, L. Zhang, and J. Zhao, "Electron concentration dependence of optical band gap shift in Ga-doped ZnO thin films by magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 565, no. 28, Aug. 2014, pp. 62-68.
- [17] J. Kim, J. Lee, J. Lim, J. Kim, and S. Yun, "High-performance transparent conducting Ga-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputter deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 49, Apr. 2010, pp. 04DP09-1-04DP09-4.

저자 소개



강성준(Seong-Jun Kang)

1989년 인하대학교 응용물리학과 졸업(공학사)
 1994년 인하대학교 대학원 전자재료공학과 졸업(공학석사)

1999년 인하대학교 대학원 전자재료공학과 졸업(공학박사)

현재 전남대학교 전기및반도체공학과 교수

※ 관심분야 : 기능성박막, 반도체공정 및 재료



정양희(Yang-Hee Joung)

1983년 단국대학교 응용물리학과 졸업(공학사)

1985년 인하대학교 대학원 응용물리학과 졸업(공학석사)

1993년 인하대학교 대학원 전자재료공학과 졸업(공학박사)

1995년 ~ 현재 전남대학교 전기및반도체공학과 교수

※ 관심분야 : 반도체 공정 및 물성