

## ZnO 투명전도막의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 도핑농도에 따른 전기적 특성

김병섭, 이성욱, 이수호, 임동건\*, 이세종\*\*, 박민우\*\*, 곽동주

경성대학교 전기전자공학과, 충주대학교 전자공학과\*, 경성대학교 신소재공학과\*\*

### The electrical properties of ZnO transparent conducting films by doping amounts of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Byung-Sub Kim, Sung-Wook Lee, Soo-Ho Lee, Dong-Gun Lim\*, Se-Jong Lee\*\*, Min-Woo Park \*\*,  
and Dong-Joo Kwak  
KyungSung Uni, ChungJu Uni\*, KyungSung Uni.\*\*

#### Abstract

Al doped Zinc Oxide(ZnO:Al) films, which is widely used as a transparent conductor in optoelectronic devices such as solar cell, liquid crystal display, plasma display panel, thermal heater, and other sensors, were prepared by using the capacitively coupled DC magnetron sputtering method. In this paper the effect of doping amounts of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the electrical, optical and morphological properties were investigated experimentally. The results show that the structural and electrical properties of the film are highly affected by the doping. The optimum growth conditions were obtained for films doped with 2 wt% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which exhibit a resistivity of  $8.5 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$  associated with a transmittance of 91.7 % for 840 nm in film thickness in the wavelength range of the visible spectrum.

**Key Words** : ZnO:Al, resistivity, transmittance, DC magnetron sputtering

#### 1. 서 론

투명전도막은 높은 전기전도 특성과 400~800 nm 파장의 가시광 영역에 대한 광 투과율이 우수한 막을 말한다. 이 투명전도막은 1907년 Badeker가 sputtering법으로 제작한 Cd 산화막에서 출발하여 그 이후 산업과 과학의 발달과 함께 저항률이  $1 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$  이하, 가시광 영역에서 90 % 이상의 광 투과율을 갖는 고품질 투명전도막의 필요성이 요구되고 있다. 일반적으로 투명전도막을 증착시키는 방법으로는 CVD, sputtering, ion plating,

등이 있으며, sputtering법은 균일한 입자로 균질의 박막을 입힐 수 있어서 초박막(대략 50 Å)의 제조 뿐만 아니라 재현성이 좋고 낮은 온도에서도 증착이 가능하여 투명전도막의 제조 시 공업적으로 많이 이용되고 있는 실정이다. 투명전도막의 증착에 이용되는 sputtering법은 금속 타겟에 적정농도의 산소를 도입하는 reactive sputtering법과 반도체 산화물 타겟을 이용하는 방법이 있다. 금속 타겟을 이용하는 reactive sputtering법은 일반적으로 우수한 특성의 막을 얻을 수 있으나 재현성과 박막형성의 메카니즘이 명확하지 못하다. 반도체 산화물을 이용하는 방법으로는 SnO<sub>2</sub>, ITO, CdO, ZnO 등의 재료가 주로 이용되며, 현재 낮은 저항률을 장

점으로 가지는 ITO 박막이 가장 널리 이용되고 있으나, ZnO 박막은 환원성 분위기에 대한 내성, 가시광 영역에서의 높은 광 투과율과 저렴한 가격으로 ITO 박막을 대체할 투명전도막 재료로 주목받고 있다.

이에 본 연구에서는 FPD 투명전극의 응용을 위하여 ZnO 박막을 DC magnetron sputtering법으로 제작, 평가하였다. 박막 제조시 확립된 기판온도와 동작압력에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 불순물의 도핑농도를 가변하며 박막의 결정성, 전기적, 광학적 특성변화를 고찰하였고, 최적의 도핑농도를 도출하고자 하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

그림 1은 실험장치의 개략도를 나타내고 있다. 진공조는 SUS304로 직경 270 mm, 높이 450 mm의 직원통의 형태이며, 방전중 진공조 내의 온도 상승을 억제하기 위하여 진공조를 수냉 하였다. 진공조는 로터리 펌프(Rotary Pump)와 유확산 펌프(Oil Diffusion Pump)를 사용하여 초기진공을 약  $1 \times 10^{-6}$  torr까지 배기한 후, Mass Flow Controller(MFC)로 아르곤가스를 주입하여 원하는 압력을 조절하였다. 동작 가스로는 순도 99.999%의 아르곤 가스를 사용하였으며, 동작압력은 예비 실험을 통하여 우수한 막 특성을 보인 1 mtorr로 고정하였다. 전극의 구조는 평판형 마그네트론 방식이며, 타겟(target) 및 접지축 전극은 모두 직경 3인치의 원형 전극이었다. 글로우 방전 및 박막 제작 실험을 위해 사용된 ZnO:Al 타겟은 순도 99.9%의 Super Conductor Materials사 제품으로 직경

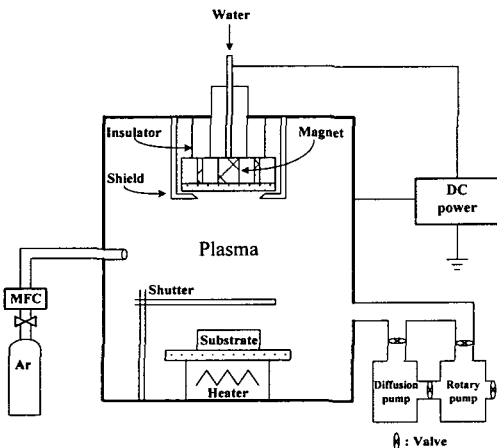


그림 1. 실험장치의 개략도.

3인치, 두께 1/4인치, ZnO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 각각 99:1 wt%, 98:2 wt%, 97:3 wt%로 제작되었다. 전극 간격은 필요에 따라 30~200 mm로 조절할 수 있으나, 본 실험의 경우 글로우 방전 실험으로부터 50 mm의 전극간격이 박막 제작에 가장 효율적으로 생각되어 50 mm로 고정하였다. 타겟에는 이온 충격에 의한 온도 상승을 억제하기 위하여 냉각수를 공급하였다. 기판으로는 Corning glass 1737(10 mm×20 mm×5 mm)을 유기세척법(아세톤, 메탄올, 증류수의 순서로 각각 10분씩 초음파 세척을 한 후 질소로 건조)으로 세척하여 사용하였으며, 전력 분석기(Voltech, PM3300)를 통하여 공급전력의 고정 및 방전전류, 방전전압을 측정하였다. 또한, 제작된 ZnO:Al 박막은 4-point probe (CMT-ST1000),  $\alpha$ -step(DEKTAK 3030), X-ray diffractometer (Rigaku Co., D/max 2100H, Japan), UV spectrophotometer(Hitachi Co. U-3000, Japan) 등의 장비를 사용하여 각각의 특성을 측정하고 평가하였다.  $\alpha$ -step을 사용하여 ZnO:Al 박막의 두께 및 증착률을 조사하였으며, X-ray diffractometer로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량에 따른 박막의 결정성 및 결정방향을 조사하기 위하여 20°~80° 범위의 회절각(2 $\theta$ )에서 X선 회절분석을 하였다. ZnO:Al 박막의 미세표면상태는 원자간력 현미경(Atomic Force Microscope)으로 3차원 형상을 관찰하였다. 전기비저항은 4-point probe법을 이용하여 측정하였으며, 광 투과도 및 광 흡수도 등과 같은 광 특성을 측정하기 위하여 UV spectrophotometer로 가시광선 영역인 400 nm에서 800 nm의 파장범위까지 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

ZnO 박막을 투명전극으로 응용하기 위하여 중요한 특성이 되는 전기 저항률과 가시광 영역에서의 광 투과율은 예비실험의 결과 1 mtorr의 동작압력과 400 °C의 기판온도, 40 W의 방전전력에서 가장 우수한 것으로 평가되었다[1]. 따라서 본 연구에서는 모든 박막을 상술한 조건으로 증착하였다.

### 3.1 결정성

ZnO 박막을 투명전극으로 응용하기 위하여 중요한 특성이 되는 전기 저항률과 가시광 영역에서의

광 투과율은 예비실험의 결과 1 mtorr의 동작압력과 400 °C의 기판온도, 40 W의 방전전력에서 가장 우수한 것으로 평가되었다[1]. 따라서 본 연구에서는 모든 박막을 상술한 조건으로 증착하였다.

### 3.1 결정성

그림 2는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 도핑농도에 따른 X선 회절분석의 결과를 나타내었다.

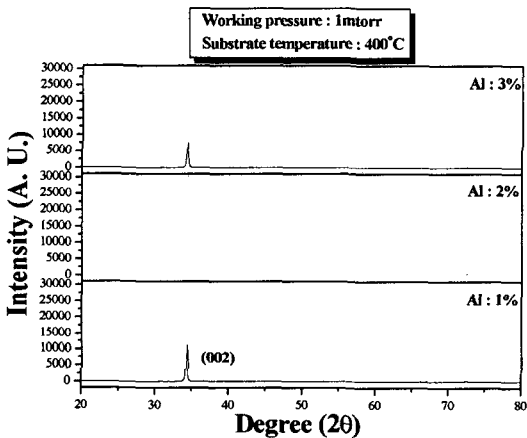


그림 2. Al함량에 따른 X선 회절패턴.

그림에서 알 수 있듯이 1~3 wt%의 범위에서 Al함량에 관계없이 (002)면의 우선 배향성을 보여 주며, (002)회절피크에서의 2θ 값은 standard ZnO crystal(34.45°)과 거의 일치하였다.

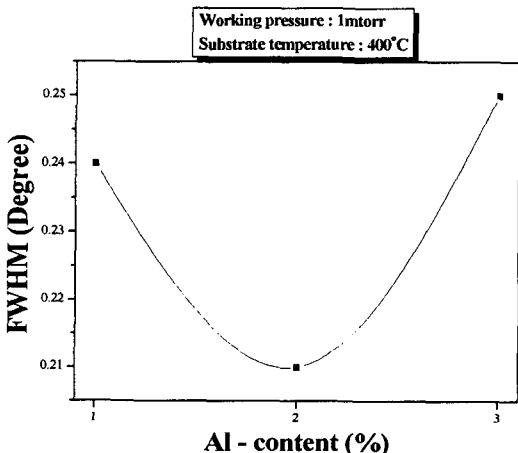


그림 3. Al함량에 따른 FWHM.

또한 ZnO:Al 박막의 X선 회절 피크에 미치는 Al 도핑 농도의 효과는 그림에서 알 수 있는 바와 같이 Al의 함량이 1 wt%에서 2 wt%로 증가함에 따라 X선 회절피크는 더욱 강하고 날카로워지며, (002)배향이 가장 강하게 주 배향면으로 성장하고 있음을 알 수 있다. 이는 Al 도핑 농도의 증가에 따라 결정화가 개선되고 결정의 크기도 성장하고 있음을 의미한다. 그러나 Al 도핑농도가 3 wt%에서는 X선 회절피크의 강도가 오히려 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 ZnO박막에 Al을 도핑하면 일반적으로 Al 원자는 Zn 원자를 치환하여 도너로 작용하게 되는데, Al 원자의 함량이 과도하게 되면 고용되지 못한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>입자에 의하여 구조적으로 안정화 되지 못하여 결정성장이 억제된 것으로 보이며, 이를 FWHM의 식이 뒷받침해준다. 그림 3에서 알 수 있듯이 FWHM의 값은 Al함량이 2 wt%일 때 0.21에서 3 wt%일 때 0.25로 증가하였음을 알 수 있다.

$$t = 0.9 \frac{\lambda}{B \cos \theta_B}$$

( t : 결정립크기 B : FWHM )

이 식은 결정립 크기와 FWHM의 관계를 알 수 있는 Scherrer의 식으로 FWHM의 감소는 결정립의 크기를 증가시킴을 알 수 있다. 또한 이러한 결과는 ZnO matrix의 입자성이 저해되므로 과도한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가로 입자크기가 감소되면서 치밀화가 많이 이루어지지 못한다고 보고한 Surde 및 Fan 등의 결과와 잘 일치하였음을 알 수 있다.

### 3.2 전기적 특성

2족과 6족이 결합한 화학양론적 조성을 갖는 벌크 상태의 ZnO는 원래 고저항체로써 최대 10<sup>25</sup> Ω-cm까지의 저항률 값을 갖는다. 이러한 ZnO박막의 전기전도 메카니즘은 이를 박막화 하는 과정에서 결정성장시 원자의 비율이 1:1을 벗어나 비화학양론적인 구조를 가지고 성장함으로써 Zn 침입형 원자나 산소공공과 같은 결함들을 결정 내에 포함하고 있으며 이러한 결정결함들은 이온화 반응을 거쳐 전자를 생성하여 전기전도에 기여하게 된다. 여기에 인위적으로 Al등의 불순물을 첨가하여 한층 더 낮

은 저항률에 도달할 수 있다. ZnO에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하면 반도체 입자내 또는 입계에 Al<sup>3+</sup>이온으로 도핑되어 donor로 기여하므로 ZnO입자내의 도너 상태 밀도를 증가시켜 전기적 특성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.

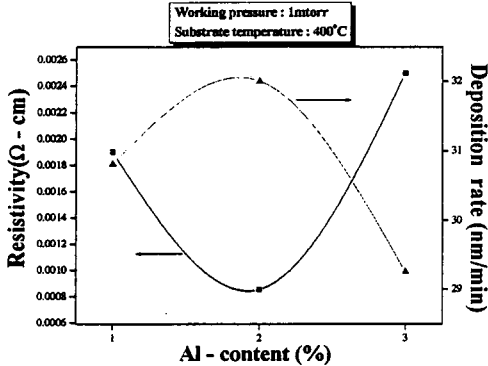


그림 4. Al함량에 따른 저항률과 증착률.

본 실험의 경우 그림 4에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량에 따른 박막의 저항률 및 증착률을 나타내었다. 그림은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량이 2 wt%인 타겟에서  $8.5 \times 10^{-4}$  Ω-cm의 가장 낮은 저항률을 보였으며 3 wt%에서는  $25 \times 10^{-4}$  Ω-cm로 저항률이 증가하고, 증착률 역시 3 wt%에서 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 XRD의 결과에서와 같이 고용되지 못한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>입자에 의한 영향으로 특히 과도한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가로 Al이 입자 내에 고르게 확산되지 못해 전기적 특성이 나빠지는 것으로 보이며, 2 wt%에서는 Al도핑 효과와 더불어 결정의 성장으로 인한 입자간의 저항감소, 높은 증착률로 인한 비화학양론적 결합구조 등의 영향으로 저항률이 크게 개선된 것으로 사료된다. 이러한 결과로부터 최적의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>도핑농도는 2 wt%인 것으로 보인다.

### 3.3 광학적 특성

일반적으로 ZnO는 상온에서 약 3.3 eV의 wide band gap을 갖는 direct band gap semiconductor로 가시광 영역의 광 투과율은 두께에만 의존하며 다른 증착조건에는 크게 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있다. 그림 5는 Al함량에 따른 광 투과도 스펙트럼을 나타내었다. 그림으로부터 자외선 영역의 optical edge 및 광 투과율이 유사함을 알 수

있다. 본 실험의 경우 Al함량과는 무관하게 400~800 nm 영역의 가시광 영역에서 평균 90 % 정도의 투과율을 보이는 일반적으로 알려진 특성과 일치하였다. 저항률이 가장 우수한 증착조건에서의 광 투과율은 91.7 % 였다

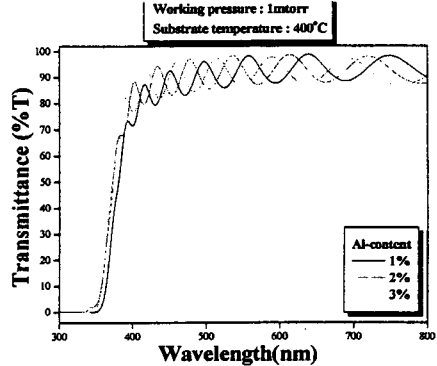


그림 5. Al함량에 따른 광 투과도 스펙트럼.

## 4. 결론

본 연구는 FPD용 투명전극의 응용을 위해 ZnO 박막에 미치는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 도핑 농도의 영향에 관하여 연구하였다. 그 결과 ZnO:Al 박막은 도핑 농도에 관계없이 (002)방향의 우선 배향성을 얻었으며, 2 wt%의 농도에서 가장 강하게 주배향면으로 성장하였다. 또한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 도핑은 ZnO막의 전기저항을 특성을 크게 좌우하여 2 wt%의 조건하에서  $8.5 \times 10^{-4}$  Ω-cm의 낮은 저항률을 얻었다. 한편, 같은 조건하에서 투과율은 840 nm의 두께에서 91.7 %였다.

## 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2002-00000342-0) 지원으로 수행되었음.

## 참고 문헌

- [1] K.I. Park, B.S. Kim, D.G. Lim and D.J. Kwak, "Properties of ZnO:Al transparent conducting films for PDP", Proceeding of the KIEE Summer Annual Conference 2003, C, p. 1430, 2003