

Sol-gel법에 의한 ZnO:Ga, Al 박막의 투명 전도막 제작과 전기 광학적 특성

남길모, 권영석
서울시립대학교, 신소재공학과

Electrical and optical properties of ZnO:Ga, Al thin films prepared by sol-gel method

Gil Mo Nam, Myoung Seok Kwon

Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul

Abstract : Ga-doped and Al-doped ZnO thin films were fabricated via a sol-gel technique and electrical and optical properties of the films were investigated. Film deposition was performed by spin coating at 4000 rpm for 30 s on SiO₂ glass substrate. FE-SEM was used to obtain the surface morphology images and the film thickness. Four-point probe and UV-VIS spectrophotometer were used to measure the sheet resistance and the optical transparency, respectively.

Key Words : ZnO, Gallium, Aluminium

1. 서 론

ZnO 박막은 우수한 전기적, 광학적, 그리고 압전 특성으로 인해 지난 수십 년 동안 많은 연구가 수행되고 있는 재료이다. 지금까지 가장 널리 사용되는 투명 전도막의 재료는 ITO(Indium Tin Oxide)이다 [1]. 광학적 성질과 전기적 성질이 우수하여 거의 모든 투명 전도성 박막 재료로 사용되고 있지만, 원료 물질인 indium의 생산 단가가 높고, 그 매장량이 한정되어 고갈될 문제점과 수소 플라즈마에 노출되는 경우 열화로 인한 특성저하가 커다란 문제점으로 지적되고 있다. 이에 반해 ZnO는 적외선 및 가시광선 영역에서의 투과성 및 전기 전도성과 플라즈마에 대한 내구성이 우수하고, 낮은 온도에서 공정이 가능하며 원료가격이 낮아서 ITO로 대체할 물질로 각광받고 있다. ZnO 박막은 II-VI족 화합물 반도체로서 약 3.2eV 정도의 넓은 에너지 밴드갭을 가지는 반도체 물질이다. ZnO 박막의 응용 분야로는 평판 디스플레이(FPD), 태양전지, 가스센스, 광전소자 등으로 그 범위가 점차 확대되고 있다. 그러나 불순물이 첨가되지 않은 ZnO 박막은 대기 중에 장시간 노출되었을 경우 산소의 영향으로 Zn와 O의 정량비가 변함에 따라 전기적 성질의 변화가 발생하고 고온 분위기에서 안정하지 못한 단점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 Ga, Al, In 등의 불순물 도핑에 의한 연구가 진행되고 있다.

ZnO 박막을 기판 위에 증착시키는 방법은 Pulsed-laser deposition [2], RF magnetron sputtering [3], chemical vapor deposition [4], spray pyrolysis [5] 및 sol-gel법 [6] 등이 있다. 이 중 sol-gel 방법은 낮은 공정온도와 sol의 우수한 화학적 균질성, 유동성, 겔화 특성 및 겔의 높은 반응성 등의 장점을 지니고 있다.

본 연구에서는 Ga, Al을 도핑한 ZnO 박막을 sol-gel법을 이용하여 제조하여 박막의 미세구조와 전기 광학적 특성 분석하였다.

2. 실험

Fig.1은 sol-gel spin coating 방법에 의해서 ZnO 박막

을 제조하는 공정도이다. 출발물질로써 zinc acetate dihydrate를 사용하였고, ZnO:Ga, Al은 각각 1.0 at.%씩 도핑하였다. 2-methoxyethanol과 monoethanolamine (MEA)는 각각 용매와 안정화제로 사용하였다. zinc acetate과 MEA의 비율은 1:1이 되도록 첨가하였다. zinc acetate의 농도는 0.75 mol l⁻¹이었으며, 균질한 용액을 얻기 위해 hot-plate에서 60℃에서 30분간 젓는다.

박막 제조용 기판으로는 SiO₂ glass를 사용하였다. 박막은 4000 rpm 회전속도에서 30초 동안 스핀 코팅한 후 300℃ furnace에서 10분간 전 열처리하고 이를 5회 반복하였다. 그리고 결정화를 위한 후열처리는 600℃의 공기 분위기에서 1시간 이었고, 450℃에서 5%H₂-95%Ar 분위기에서 20분 동안 유지 후 냉각시켰다.

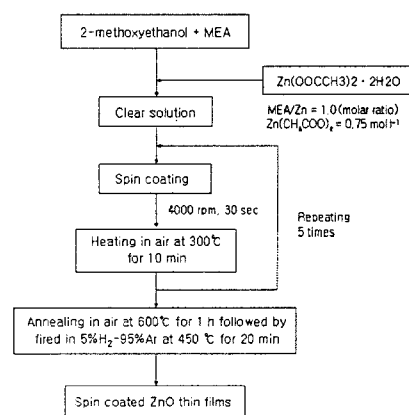


Fig. 1. Flow chart for the preparation of ZnO thin films by sol-gel method.

ZnO 박막의 표면 형상과 박막의 두께는 FE-SEM을 이용하여 관찰하였다. 또 300~800 nm 파장 영역에서의 투과 스펙트럼은 UV-VIS spectrometer를 이용하여 측정하였다. 또한 박막의 전기적 특성은 Four-point probe를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 검토

Fig. 2.는 ZnO:Ga, Al 박막의 표면과 단면을 FE-SEM으로 관찰한 사진이다. Fig. 2. (a), (b)는 Ga 1.0 at.%를 도핑한 것을 단면과 표면을 측정하였다. 단면 사진에서 관찰된 박막의 두께는 약 160nm 였으며, Four-probe-point를 이용하여 측정된 비저항은 1.3 $\Omega\cdot\text{cm}$ 이었다. Fig. 2.(c), (d)는 Al 1.0 at.%를 첨가하였다. 박막의 두께는 약 170 nm 였으며, 비저항 값은 $3.8 \times 10^{-1} \Omega\cdot\text{cm}$ 의 값을 보였다.

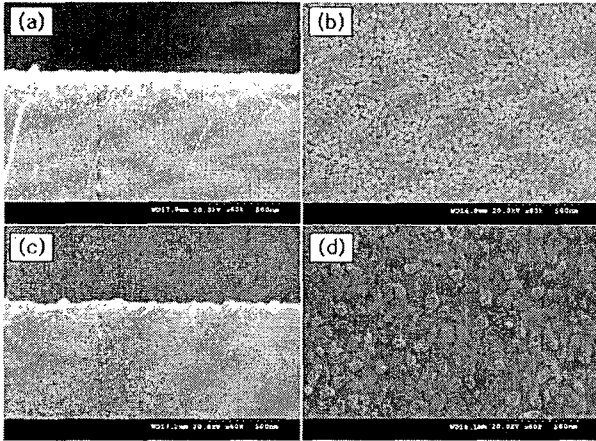


Fig. 2. SEM images of ZnO thin films with Ga, Al dopant content. (a), (b) 1.0 at.% Ga, (c), (d) 1.0 at.% Al.

Fig. 2. (b), (d)에서 Ga이 첨가된 박막의 입자가 ZnO:Al의 경우에 비해 입자가 작은 것을 알 수 있으며, 결정립들이 치밀한 구조를 가지고 있다. Al이 도핑된 박막은 결정립들이 성장하여 상대적으로 큰 입자 구조로 이루어진 모양을 관찰하였다.

Fig 3.는 ZnO:Ga, Al 박막의 UV-VIS. 300~800 nm 파장 범위에서의 광투과율을 보여준다. ZnO:Ga과 ZnO:Al 박막 모두 높은 광투과도를 보여주고 있다.

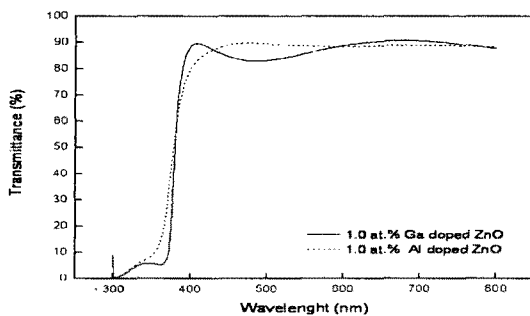


Fig. 3. Optical transmission spectrum for Ga, Al doped ZnO thin films.

Ga이 첨가된 ZnO 박막은 가시광선영역(400~800 nm)에서 평균 광투과도가 약 88 %였으며, Al이 도핑된 박막은 약 86 %의 광투과도를 나타내었다.

4. 결론

본 연구에서는 투명전도성 ZnO:Ga 및 ZnO : Al 박막을 sol-gel법에 의해 제조하여 그 구조적, 광학적, 그리고 전기적인 특성들을 조사하였다.

ZnO:Ga 박막의 두께는 약 160 nm 이었고, ZnO:Al 는 약 170 nm 정도였다. 비저항 값은 각각 1.3 $\Omega\cdot\text{cm}$, $3.8 \times 10^{-1} \Omega\cdot\text{cm}$ 의 값을 보였다. 박막의 표면 형태는 Ga을 첨가한 ZnO 박막의 경우에 표면이 입자의 크기가 작고 균일하였다. ZnO:Al 박막의 경우에 ZnO:Ga의 박막에 비해 입자가 상대적으로 크고, 결정립들이 성장한 것을 관찰하였다. 가시광선 영역에서의 평균 광투과도는 ZnO:Ga 박막의 경우 약 88% 값을 보였고, ZnO:Al은 약 86 %의 값을 나타내었다.

참고 문헌

- [1] F.O. Adurodiya, H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka, H. Matsui, M. Motoyama, Pulsed laser deposition of low-resistivity indium tin oxide thin films at low substrate temperature, *Jpn. J. Appl. Phys.* 38 (1999) 2710
- [2] E. Sub, S.H.S. Kang, J.S. Kang, J.H. Kim, S.Y. Lee, Effect of the variation of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin film deposited on sapphire substrate using PLD, *Appl. Surf. Sci.* 186 (2002) 474.
- [3] P. Nunes, D. Costa, E. Fortunato, R. Martins, Performances presented by zinc oxide thin films deposited by r.f. magnetron sputtering, *Vacuum* 64 (2002) 293.
- [4] Y. Kashiwaba, F. Katahira, K. Haga, T. Sekiguchi, H. Watanabe, Hetero-epitaxial growth of ZnO thin films by atmospheric pressure CVD method, *J. Crystal Growth* 221 (2000) 431.
- [5] F. Paraguay D., W. Estrada L., D.R. Acosta N., E. Andrade, M. Miki-yoshida, Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 350 (1999) 192.
- [6] M.N. Kamalasanan, S. Chandra, Sol-gel synthesis ZnO thin films, *Thin Solid Films* 288 (1996) 112.