

LiAlO₂ codoped ZnO 박막의 성장 및 특성 연구

홍준표, 김대윤, 이준형, 김정주, 허영우
경북대학교, 무기재료공학과

초 록 : ZnO에 Li과 Al이 codoping된 박막을 RF magnetron sputter을 이용하여 사파이어 기판 위에 성장하였다. 성장시킨 박막에 대한 구조적, 전기적, 광학적 특성들을 관찰하였으며, 증착 분위기 조절에 따라서 에피텍셜한 박막을 얻을 수 있었다. LiAlO₂ 도핑농도가 증가함에 따라 전기적으로는 부도체에 가까운 특성을 나타내면서, 광학 밴드갭 에너지가 증가하는 현상을 관찰할 수 있었다.

1. 서 론

ZnO는 60meV의 큰 excitation 결합에너지와 3.37eV의 wide energy band gap을 가지고 있어서 가시광선영역에서 투명한 특성과 높은 전기전도도를 나타내는 화합물 반도체이다. 이러한 우수한 광학적 전기적 특성으로 인해서 투명전자소자, 투명전극, 가스 센서 및 saw filter, 압전 소자 등 다양한 분야에서 널리 활용되고 있으며 그에 따른 연구도 활발히 진행되고 있다. 특히 최근엔 차세대 조명용 후보 광원으로 각광받고 있는 발광다이오드(Light Emitting Diode, LED)과 태양전지에 대한 연구가 주목받고 있다.^{[1]~[5]}

본 연구에서는 RF magnetron sputter를 이용하여 박막을 성장하였으며, 기판으로는 사파이어 기판을 사용하였다. Li과 Al을 codoping한 ZnO 타겟을 이용하여 다양한 증착 조건에 따라 성장시킨 박막들의 구조적, 전기적, 광학적 특성을 관찰해보았다.

2. 본 론

2.1 LiAlO₂가 도핑된 고품위 ZnO박막 성장

본 연구에서는 박막 성장에 영향을 줄 수 있는 산소분압, 공정압력, 스퍼터 파워 등을 변화시키면서 에피텍셜한 박막의 성장 조건에 대해서 연구해보았다. 실험에는 ZnO (Johnson Matthey社, 99.999%, USA) 분말을 사용하여 제조한 ZnO 타겟과 Li₂CO₃ (고순도, 99.99%, Japan)와 Al₂O₃ (Sumimoto, 99.99%, Japan) 분말을 사용하여 만든 5mol% LiAlO₂가 도핑된 타겟을 사용하였으며, rocking curve, phi scan, pole figure의 측정을 통해서 박막의 구조적 특성을 알아보았다. 그림 1에 rocking curve의 측정 결과를 나타내었다.

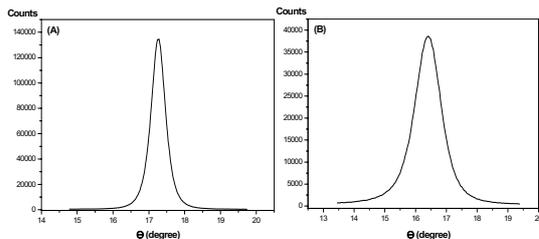


그림 1. (101) Rocking curve of (A) pure ZnO, (B) 5mol% LiAlO₂ doped ZnO thin films

2.2 LiAlO₂ 도핑농도에 따른 박막의 특성 연구

본 연구에서는 ZnO 타겟과 5, 10, 15 mol% LiAlO₂가 도핑된 타겟을 사용하여 실험을 진행하였다. 도핑 농도의 증가에 따라서 박막의 성장 속도는 감소하였다.

2.1.1 LiAlO₂ 도핑농도에 따른 박막의 구조적 특성 연구

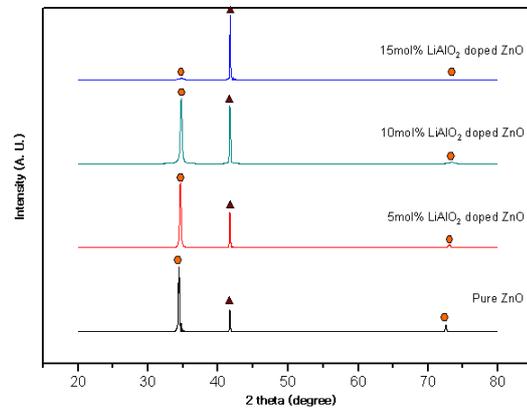


그림 2. X-ray diffraction patterns of x mol% LiAlO₂ doped ZnO thin films. (● : ZnO, ▲ : Sapphire)

그림 2는 순수한 ZnO 박막과 LiAlO₂가 도핑된 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. LiAlO₂의 도핑농도의 증가에 따른 2차상의 생성은 없었으며, ZnO peak만 나타난 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 Li과 Al이 ZnO에 고용된다는 것을 알 수 있었다.

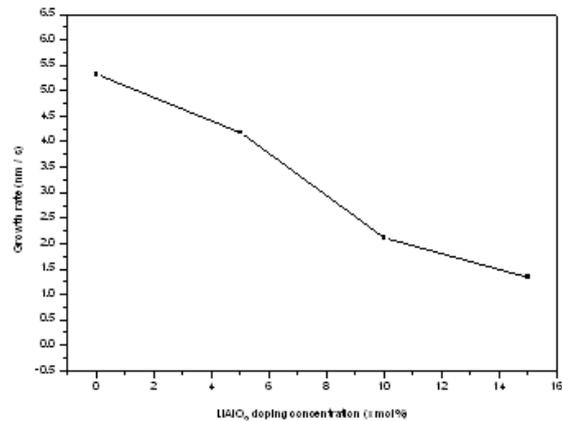


그림 3. c-axis lattice parameter of x mol% LiAlO₂ doped ZnO thin films as a function of LiAlO₂ doping concentration (x = 0, 5, 10, 15)

그림 2를 통해 도핑농도에 따른 박막의 c축 격자상수를 구해본 결과를 그림 3에 그래프로 나타내었다. LiAlO₂ 도핑농도가 증가함에 따라서 격자상수는 거의 선형적으로 감소함을 알 수 있으며, 이는 Zn에 비해 이온반경이 작은 Li과 Al이 고용된 결과라고 생각할 수 있다.

2.2.2 LiAlO₂ 도핑농도에 따른 박막의 전기적 특성 연구

ZnO는 진성 n-type 특성을 가지고 있는 화합물 반도체이다. 하지만 LiAlO₂를 도핑함에 따라 저항이 증가하는 것을 알 수 있었다. 아르곤 분위기하에서 성장시킨 박막의 면저항을 측정해본 결과 순수한 ZnO 박막의 경우 141.1kΩ이 측정되었고 10 mol% 도핑된 경우는 206.6 MΩ, 15 mol% 도핑된 경우는 측정이 불가능하였다.

2.2.2 LiAlO₂ 도핑농도에 따른 박막의 광학적 특성 연구

일반적으로 금속 산화물 박막의 경우 산소분압에 따라서 박막의 투과도에 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 본 실험에서는 아르곤과 산소의 비를 5 : 1로 하여 증착시킨 박막에 대하여 투과도를 측정하여 보았다. 모든 박막의 투과도는 80%이상으로 관찰되었다. 그림 4에 투과도 측정 결과를 이용해서 LiAlO₂ 도핑농도에 따른 박막의 광학 밴드갭 에너지를 구하여보았다. 그에 따른 결과를 나타내었다.

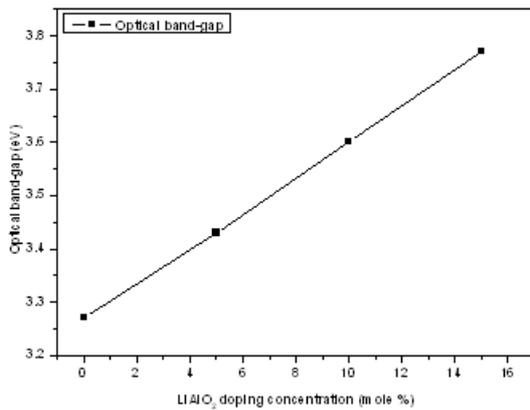


그림 4. Change in optical band gap energy via LiAlO₂ doping concentration

LiAlO₂를 도핑함에 따라 박막의 투과도는 향상되었으며, 광학적 밴드갭 에너지 또한 증가하였다. 이는 캐리어 농도에 따른 BM effect와는 차이가 있으며, ZnO에 Mg를 도핑함에 따라 나타나는 결과와 유사함을 알 수 있다.

3. 결 론

ZnO에 LiAlO₂가 고용된 ZnO박막을 성장시킬 수 있었다. LiAlO₂의 도핑농도 증가에 따라서 Li와 Al의 고용에 따라 박막의 c축 격자상수는 감소하였다. 그리고 LiAlO₂ 도핑농도의 증가에 따라 비저항이 증가하였다. 또한 투과도가 향상되었으며, 광학 밴드갭 에너지가 증가한다는 결과를 얻을 수 있었다. 이는 현재 많은 연구가 진행되고 있는 TFT의 채널로 응용이 가능함을 나타내주며, ZnO의 p-type 불순물로 사용되는 Li 과 N와 반응성이 좋은 Al이 codoping됨으로써 p-type ZnO의 가능성 또한 제시해준다고 할 수 있다.

참 고 문 헌

- [1] H. Nishiyama, N. Saito, H. Chou, K. Sato and Y. Inoue, "Effects of surface acoustic waves on adsorptive properties of ZnO and NiO thin films deposited on ferroelectric substrates", Surface Science, 433-435, 525-528 (1999).
- [2] F. Paraguay D., M. Miki-Yoshida, J. Morales, J. Solis and W. Estrada L., "Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour", Thin Solid Films, 373, 137 (2000).
- [3] C. R. Wuethrich, C. A. P. Muller, G. R. Fox and H. G. Limberger, "All-fibre acousto-optic modulator using ZnO piezoelectric actuators", Sensors and Actuators A : Physical, 66, 114 (1998).
- [4] S. Masuda, K. Kitamura, Y. Okumura, S. Miyatake, H. Tabata and T. Kawai, "Transparent thin film transistors using ZnO as an active channel layer and their electrical properties", J. Appl. Phys. 93, 1624 (2003).
- [5] P. F. Garcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, and G. Nunes Jr., "Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by rf magnetron sputtering", Appl. Phys. Lett. 82, 1117 (2003).
- [6] K. H. Kim, K. C. Park, D. Y. Ma, "Structural, electrical and optical properties of lauminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering", J. Appl. Phys., 81, 12 (1997)
- [7] N. Ito, Y. Sato, P. K. Song, A. Kaijio, K. Inoue, Y. Shigesato, "Electrical and optical properties of amorphous indium zinc oxide films", Thin Solid Films, 496, 99 ~ 103 (2006)