

Characterization of p-type transparent conducting CuAlO₂ thin film prepared by Pulsed Laser Deposition

엄세영^{1*}, 이종철¹, 허영우¹, 이준형¹, 김정주¹
 (1) 경북대학교 무기재료 공학과

초 록 : p형 투명 전도막을 만들기 위해 박막화의 가능성 있는 벌크(bulk)상태의 p형 투명 전도 물질을 합성하고, 박막화 하여 p형 투명 전도 물질의 기초적 물질을 조사하여 p형 투명 전도 물질의 개발 가능성을 조사하였다. p-t pe CAO₂ 박막은 열처리를 통하여 얻을 수 있었다. CAO₂ 박막은 초기 증착 온도가 650°C 이하에서는 열처리를 통해서도 CAO₂상을 얻을 수가 없었고 오직 공기중 분위기에서만 c-axis 배향을 가진 CuAlO₂ 단일상 박막을 얻을 수 있었다. CuAlO₂ 단일상 박막은 2개의 상이 공존하고 있는 것으로 생각된다.

1. 서 론

투명전도체 (Transparent conducting oxides: TCOs)는 일반적으로 10³ Ω⁻¹cm⁻¹의 전도도, 가시광 영역에서 80%이상의 투광성, 3.5eV이상의 밴드갭을 가지는 재료로써, 전기전도도와 가시광 영역에서의 투광성이 비교적 높아 전기적, 광학적 재료로 관심을 받아 다년간 연구 대상이 되어왔고, 액정 박막 표시 장치 (TFT-LCD), 광기전성 소자, 유기 발광 소자, 에너지 절약 창문, 태양전지(sollar cell)등 현재 여러가지 용도로 사용된다.¹⁾ 특히 디스플레이의 주요 소자들은 새롭게 개발되고 있는 추세이다. n-t pe TCO 소재는 In₂O₃를 중심으로 Indium Zinc Oxide (IZO), Indium Zinc Tin Oxide (IZTO) 등과 같은 Indium 절약형 및 SnO₂, ZnO, TiO₂계 등의 다양한 Indium free 소재 개발이 이루어지고 있으며^{2,3)} 이들 소재들은 응용 가능할 정도의 비교적 우수한 전기 광학적 특성이 도출되고 있다. 그러나 p-t pe TCO 소재는 세계적으로 연구 개발 실적이 매우 부진한 실정이다. p형 투명전도체의 보고는 최초 p형 NiO 투명 전도박막이며 그 후, 1997년 Kawazoe에 의해 CuAlO₂ 투명 박막¹³⁾이 보고되기 전까지는 그리 많이 알려져 있지는 않았다. 그 이후 최근에는 M이 3가 양이온인 Cu^MO₂형태의 delafossite 구조 물질이 투명 전도체로서 원료로 쓰일 수 있을지도 모른다는 기대로 인하여 많은 사람들이 관심을 보이기 시작하였다. 본 연구에서는 p형 투명 전도막을 만들기 위해 박막화의 가능성 있는 벌크(bulk)상태의 p형 투명 전도 물질을 합성하고, 합성한 벌크 상태의 p형 투명 전도 물질을 박막화 하여 p형 투명 전도 물질의 기초적 물성을 조사하여 p형 투명 전도 물질의 개발 가능성을 조사하는데 본 연구의 목적이 있다.

2. 본 론

2.1 타겟 제조

본 연구에서는 본 실험의 타겟 제조 공정은 일반적인 산화물 혼합방법을 사용하였다. 원료 물질로서 Cu₂O와 Al₂O₃를 사용하였다. Cu₂O와 Al₂O₃를 1:1의 몰비를 만족하는 CuAlO₂조성이 되도록 칭량하고 칭량한 CAO₂분말을 24시간 동안 습식으로 혼합하였다. 혼합된 원료 분체를 완전 건조한 다음 금형에 가성형을 한 후 100MPa의 압력으로 냉간정수압성형(Cold Isostatic Pressure : CIP)을 하여 성형체를 제조 하였다.

성형한 시편은 하소의 과정을 거쳤다. 하소한 분말은 다시 가성형을 한 후 200MPa의 압력으로 3분동안 냉간정수압성형(Cold Isostatic Pressure : CIP)을 하여 성형체를 제조 하였다. 성형한 시편을 900°C, 1000°C, 1100°C, 1200°C의 각 소결 온도까지

승온하여 4시간 유지한 후 공기중으로 quenching을 하였고 모든 소결 공정의 분위기를 공기중 분위기에서 이루어 졌다.

CuAlO₂ 타겟의 single phase 합성 여부를 알아보기 위해 각 quenching 온도를 X-선 회절분석을 이용하여 상 분석을 하였다. 그림 2-1.에 타겟을 소결한 온도 프로파일을 나타내었다.

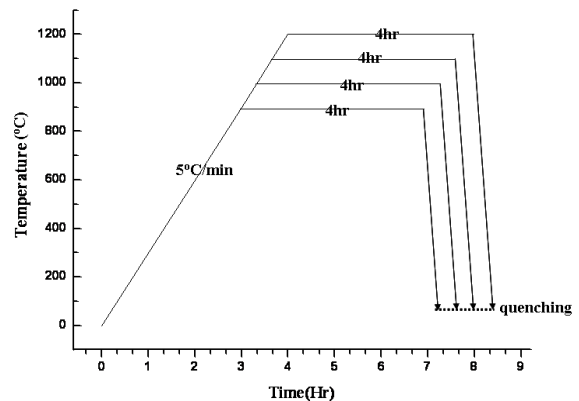


그림 2-1 Temperature profile of sintering process to quenching method

2.2 타겟 특성 분석

제작된 타겟의 결정성 및 상을 분석하기 위하여 XRD(X-Ray diffractometer)를 사용하였다.

2.2.1 FE-SEM

주사전자 현미경은 전자빔을 물질에 조사할 때 발생하는 2차 전자를 감지하여 CRT에 나타냄으로서 고배율로 물질의 표면이나 단면을 관찰하는 장비이며 이를 이용하여 소결체의 미세구조를 관찰 하였다.

2.3 박막 제작 및 열처리

Pulsed laser deposition (PLD) 방치를 사용하여 CAO₂ thin film을 증착하였다. 박막을 고르게 증착시키기 위해 기관 holder와 target을 마주보는 위치에서 target을 회전시켰고, laser beam이 target에 고르게 조사되도록 반사 거울의 각도를 변화시켜 laser beam의 위치를 변화시켰다. laser beam이 target에 조사되면 plume이 형성되는데 plume의 크기나 모양은 beam의 세기나 chamber에 투입된 gas 분압의 영향을 받고 target의 물질에 따라 다른 색깔을 띤다. PLD 장치의 개략도는 그림 2-2와 같다.

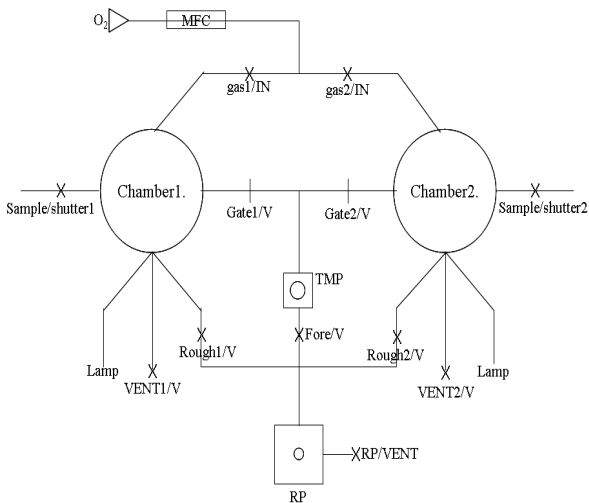


그림 2-2. PLD 장비의 개략도

2.3.1 박막 증착

박막 증착은 PLD(Pulsed Laser Deposition) 시스템을 사용하여 그림 2-3.과 같은 조건 및 공정에서 실시되었다. CaO_2 증착을 위한 기판은 c-axis된 sapphire를 사용하였으며 타겟은 CuAlO_2 타겟, $\text{Cu}_2\text{O}(5\text{at}\%)$ excess CuAlO_2 와 $\text{Al}_2\text{O}_3(5\text{at}\%)$ excess CuAlO_2 타겟을 각각 사용하였다. 기판은 실버페이스트를 이용하여 기판 holder에 부착시켰다. 증착 온도는 450°C , 550°C , 650°C 까지 변화를 주었다. 산소 분압은 10mTorr를 유지하면서 증착 시간을 30 분으로 고정하여 실험을 했다. 레이저 에너지 밀도 $2.0\text{J}/\text{cm}^2$ 로 유지했다.

2.4 열처리

2.4.1 열처리 온도 변화

증착된 박막의 CaO_2 single phase의 합성과 전기적 특성을 얻기 위해 후 열처리를 했다. 사용된 박막은 초기 증착 온도가 450°C , 550°C , 650°C 10mTorr에서 증착된 것을 사용하였으며 증착 온도와 열처리 온도변화에 따른 상발달 및 전기적 특성 변화를 관찰하였다. 열처리 온도는 CaO_2 bulk의 소결온도 구간을 참고로 하여 900°C 에서 1200°C 까지 100°C 간격으로 진행하였다.

2.4.2. 열처리 분위기 변화

N_2 , O_2 , Air분위기를 직접 조절하기에 용이하게 제작된 Quartz tube furnace에서 시행하였다. 열처리 분위기를 N_2 , O_2 , Air로 제어 하였다.

2.4.3. 타겟 조성 변화

Cu_2O 가 5at% excess 된 $\text{Cu}_{1+x}\text{AlO}_2(x=\text{Cu}_2\text{O} 5\%)$ 와 Al_2O_3 가 5at% excess된 $\text{CuAl}_{1+x}\text{O}_2(x=\text{Al}_2\text{O}_3 5\%)$ 타겟을 사용하였고 열처리 온도와 분위기는 열처리 온도와 분위기 변화 실험과 동일하게 하였다.

2.5 박막의 구조분석 및 특성 연구

2.5.1 HR-XRD(High Resolution XRD) 분석

열처리된 박막의 결정성 및 상분석을 위해 사용 하였고, 부가적으로 .Pole Figure 와 Phi-scan측정 하였다. 그림 2-3은 HR-XRD 분석을 나타내었다.

2.5.2 FE-SEM (Field Emission Scanning Microscope) 분석

주사전자 현미경은 전자빔을 물질에 주사할 때 발생하는 2차 전자를 감지하여 CRT에나타냄으로서 고배율로 물질의 표면이나 단면을 관찰하는 장비이며 이를 이용하여 박막의 미세구조를

관찰 하였다.

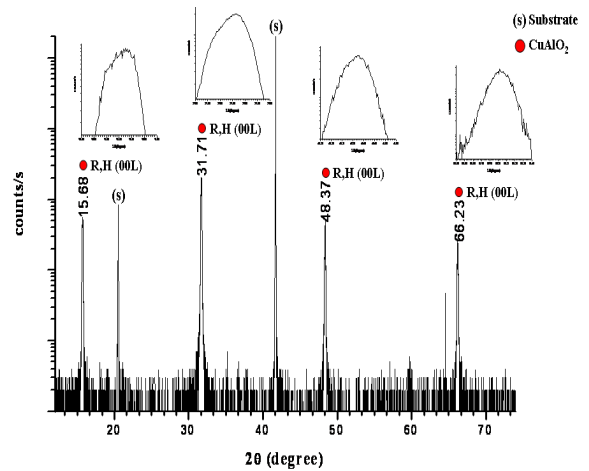


그림 2-3 CuAlO_2 박막의HR-XRD 분석결과

2.5.3 EPMA (Electro Probe Micro Analy er) & α -STEP 분석

시료표면에 발생되는 X-선을 검출하여 파장 또는 energy 를 분석하므로써 시료를 구성하고 있는 성분원소의 정성분석과 박막의 두께는 st lus profiler t pe의 측정기구인 α -step(Tencor Instrument사)장비를 사용하여 측정하였다.

2.5.4 광 투과도 측정

광투과도는 UV-visible spectrophotometer(일본, Shimadzu Co.)를 사용하여 측정하였다.

3. 결 론

p-t pe 투명 전도체로서의 CuAlO_2 의 단일상 합성은 1100°C 이상에서 quenching을 통해서 얻을 수 있었다. p-t pe CaO_2 박막은 열처리를 통하여 얻을 수 있었다. CaO_2 박막은 초기 증착 온도가 650°C 이하에서는 열처리를 통해서도 CaO_2 상을 얻을 수가 없었다. N_2 , O_2 분위기 하에선 상이 분리고 오직 공기중 분위기에서만 CaO_2 가 합성되었다. c-axis 배향을 가진 CuAlO_2 단일상 박막을 얻을 수 있었다. HR-XRD 분석 결과 epitax 로 박막이 올라갔음을 알 수 있었다. Phi-Scan과 Pole-figure분석 결과 2개의 peak들이 30도 간격을 두고 공존하고 있는 것으로 나타났으며 rhombohedral 과 hexagonal peak은 30도 간격을 이룬다는 사실로 보아 2개의 상이 공존하고 있는 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

[1]Ro G. Gordon, " Criteria for Choosing Transparent Conductors", MRS, 52-57, 2000
 [2]G. B. Palmer, K. R. Poeppelmeier and T. O. Mason, " $\text{Zn}_{2-x}\text{Sn}_{1-x}\text{In}_{2x}\text{O}_{4-8}$:An Indium-Substituted Spinel with Transparent Conducting Properties", J. Solid State Chem. 134[1] 192-197 (1997)
 [3]S. B. Qadri, H. Kim, H. R. Khan, A. Piqué, J. S. Horwitz, D. Chrise , W. J. Kim and E. F. Skelton, "Transparent conducting films of In_2O_3 - ZrO_2 , SnO_2 - ZrO_2 and ZnO - ZrO_2 " Thin Solid Films, 377-378[1] 750-754 (2000)