

LSMCD 장비를 이용 Boron 도핑 ZnO 박막제조 및 특성평가

김길호, 우성일*, 방정식¹⁾
 *한국과학기술원, ¹⁾LG화학

New Transparent Conducting B-doped ZnO Films by Liquid Source Misted Chemical Deposition Method.

Gil-Ho Kim, Seong Ihl Woo*, Jung Sik Bang¹⁾
 KAIST*, LG Chem, Ltd¹⁾.

Abstract : Zinc oxide is a direct band gap wurtzite-type semiconductor with band gap energy of 3.37eV at room temperature. the n-type doped ZnO oxides, B doped ZnO (BZO) is widely studied in TCOs materials as it shows good electrical, optical, and luminescent properties. we focused on the fabrication of B doped ZnO films with glass substrate using the LSMCD at low temperature. And Novel boron-doped ZnO thin films were deposited and characterized from the structural, optical, electrical point of view. The structure, morphology, and optical properties of the films were studied as a function of by employing the XRD, SEM, Hall system and micro Raman system.

Key Words : TCO, ZnO, LSMCD

1. 서 론

최근 Display의 급속한 성장에 힘입어 ITO의 수요가 급증하여 ITO의 원료인 In 자원의 안정한 공급이 곤란하게 되었으며, 자원고갈이 염려되고 있다. 또한 LCD의 수요 증가, 자원 생산계획등에 의해 In의 수요량은 급격하게 증가되고 있는 실정이며, In양의 급격한 감소로 인해, 향후 ITO 타켓 재료의 고갈이 생길 위험이 있으며, Display 생산에 지장을 초래할 것으로 전망된다. 한국의 3대 주요 수출품이 Display의 지속적이고 안정한 생산을 위해서는 급속히 ITO를 대체할 재료를 찾아야 할 시점이 도래하였다. 기존 ITO 대비 전기적 특성에 대한 보완이 필요하며, 이를 위해 조성에 관한 다양한 연구가 진행되고 있으며, 현재 Al 또는 Ga를 dopant로 사용하는 두 방향의 상용화 시도가 진행되고 있으며, 추가적인 물성의 개선을 위해 B, F, Si, Ge, In, Sn, H 등을 co-doping하는 연구가 시도되고 있다. 또한 기존 박막제조의 경우, 다성분계 증착 원료가 고가이며 안정성이 보장되지 않는 등의 문제점이 있다. 이에 spin-on공정과 MOCVD공정의 문제점을 보완한 새로운 제조공정으로 LSMCD(Liquid Source Misted Chemical Deposition)이 제안되었다.

이에 본 연구는 LSMCD 장비를 이용 ZnO기반 Boron이 소량 첨가된 박막을 제조하였으며, 구조, 전기 및 광학특성을 평가하였다.

2. 실험

실험은 그림 1과 같은 순서로 진행하였다. Cleaning 과정을 거친 silicon wafer 및 glass substrate를 Chamber내에 고정 시킨후 sonicator을 작동시켜 플라스트내의 precursor solution을 mist 형태로 만든다. 이후, carrier gas (N₂ or Ar)를 이용하여 발생된 mist를 main chamber로 이동시키고 동시에 pump를 작동시켜 Chamber내에 압력을 적절하게 유

지시키고, mist의 flow를 laminar 상태로 유지시킨다. 증착 시간은 5~15min 단위로 이루어졌다. 증착이 완료된 후 main chamber내의 압력을 ~100torr 이하로 떨어뜨려, 증착된 박막내의 solvent를 기화/제거시키고 이러한 과정을 반복하여 원하는 박막을 얻는다. 증착된 박막은 ~200℃에서 10min 정도 건조시키는 pre-baking과정을 거친후, 원하는 온도 (500~800℃)에서 annealing을 실시한다. Annealing 시간은 1hr를 기준으로 하였으며, 10(℃/min) 온도 상승률을 유지하였다.

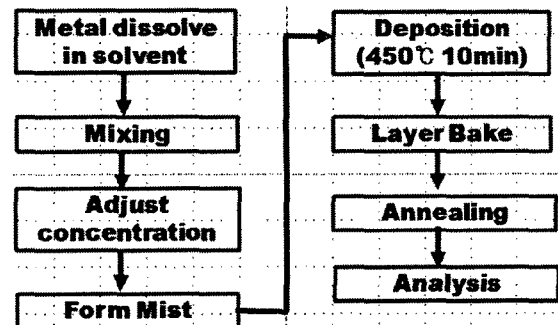


그림 1. LSMCD 장비를 이용한 박막 제조 공정

제조된 시편을 SEM을 이용하여 미세구조를 관찰하였고, 결정구조를 분석하기 위하여 X선 회절분석을 진행하였다. 전기특성은 Van der pauw 방식을 이용한 Hall effect system에 의해 진행 되었으며, 300~800nm의 영역에서 박막의 광투과도를 측정하였다.

3. 결과 및 검토

그림 2은 LSMCD 장비를 이용 Boron이 소량 첨가된 ZnO 박막을 제조한 후 박막의 구조적 특성을 보기 위해, 2θ=20°~70°까지의 X-ray diffraction Spectra를 나타내었다. ZnO 박막의 경우, (100), (002), (101), (102), (103) peak들이 관찰되었으며, impurity peak 없이 hexagonal wurtzite 구

조를 보이고 있다. XRD상에 impurity peak 또는 Zn, B metal 상이 나타나지 않았으며, 이는 B³⁺ ion들이 Zn²⁺ site에 ZnO의 구조적인 변화 없이 치환되었음을 설명한다. Boron의 양이 증가할 수록, Peak intensity가 점차적으로 감소하였고, Boron이 5at%인 경우, (002), (101) peak만 존재한다.

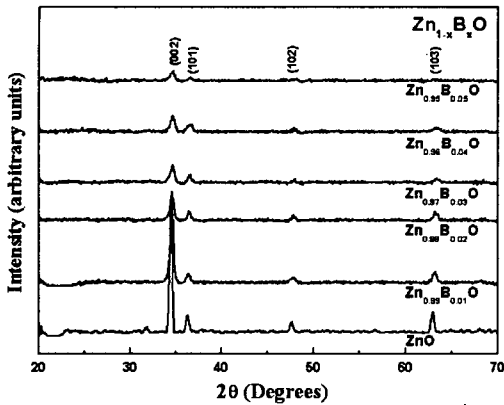


그림 2. Zn_{1-x}B_xO (0 ≤ x ≤ 0.05) 박막의 XRD 구조

그림 3는 BZO (Boron doping ZnO) 표면의 SEM micrographs를 보여준다. Boron의 양이 증가함에 따라, 표면 morphology는 smooth, uniform 해지며, 치밀도가 향상되어 진다. B³⁺ 또는 B₂O₃ 이 표면 또는 grain boundary에서 존재하여, 확산을 방해하는 인자로 작용하여, Boron doping ZnO 박막이 완전하게 결정화되지 못하게 만들기 때문이다.

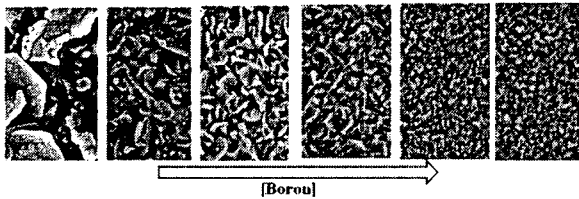


그림 3. Zn_{1-x}B_xO (0 ≤ x ≤ 0.05) 박막의 SEM 이미지

그림 4는 박막의 비저항 특성을 나타낸다. 전기 저항은 ceramic 물질의 microstructure에 중요한 특성이다. Boron의 양이 0에서 2at%의 영역에서, 박막의 비저항은 감소하며,

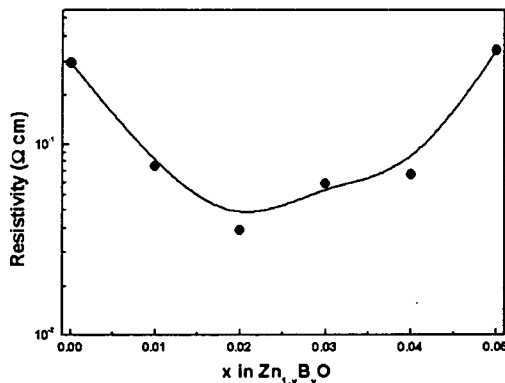


그림 4. Zn_{1-x}B_xO (0 ≤ x ≤ 0.05) 박막의 비저항 특성

그 이상의 영역에서는 비저항이 증가하는 현상을 볼 수 있다. 미소량의 Boron이 ZnO에 첨가할 때, 대부분의 B³⁺은 Zn²⁺의 위치로 치환하며, 과량의 B³⁺이 첨가되면 치환되지 못한 B³⁺들이 grain boundary에서 segregation 되어 impurity로 작용하여, 전기특성을 감소시킨다.

4. 결론

본 연구에서는 LSMCD 장비를 이용하여 ZnO기반 Boron 첨가된 박막을 제조하였으며, 각 조성에 대하여 XRD를 이용한 구조 분석 및 SEM 장비를 이용 표면분석을 하였다. 표면분석 결과 Boron의 양이 증가할 수록 표면 특성은 향상 되었으며, Boron 2at% 첨가 박막에서 가장 우수한 전기 특성이 발현 되었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 중기거점기술개발사업(과제번호: 10030059)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다

참고 문헌

- [1] B.N. Pawar, Journal of Physics and Chemistry of Solids 66 (2005) 1779-1782
- [2] Baosheng Sang, Solar Energy Materials and Solar Cells 49 (1997) 19-26
- [3] Gregory J. Exarhos, Thin Solid Films 515 (2007) 7025-7052
- [4] W. W. Wenas, J. Appl. Phys. 30 (1991) L441