

ZnO 투명 전도막의 전기적 특성에 미치는 Al₂O₃의 도핑 농도 및 방전전력의 효과

박민우[†] · 박강일* · 김병섭* · 이세종 · 곽동주*

경성대학교 신소재공학과
*경성대학교 전기전자공학부

Effect of Doping Amounts of Al₂O₃ and Discharge Power on the Electrical Properties of ZnO Transparent Conducting Films

Min-Woo Park[†], Kang-Il Park*, Byung-Sub Kim*, Se-Jong Lee and Dong-Joo Kwak*

Department of Advanced Materials Engineering, KyungSung University, Pusan, Korea

*Department of Electrical and Electronics Engineering, KyungSung University, Pusan, Korea

(2004년 3월 24일 받음, 2004년 5월 1일 최종수정본 받음)

Abstract Transparent ZnO:Al conductor films for the optoelectronic devices were deposited by using the capacitively coupled DC magnetron sputtering method. The effect of Al doping concentration and discharge power on the electrical and optical properties of the films was studied. The film resistivity of $8.5 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ was obtained at the discharge power of 40 W with the ZnO target doped with 2 wt% Al₂O₃. The transmittance of the 840 nm thick film was 91.7% in the visible waves. Increasing doping concentration of 3 wt% Al₂O₃ in ZnO target results in significant decrease of film resistivity, which may be due to the formation of Al₂O₃ particles in the as-deposited ZnO:Al film and the reduced ZnO grain sizes. Increasing DC power from 40 to 60 W increases deposition rate by more than 50%, but can induce high defect density in the film, resulting in higher film resistivity.

Key words ZnO, Al₂O₃, resistivity, transmittance, DC magnetron sputtering

1. 서 론

Flat Panel Display (FPD) 산업의 빠른 성장은 이에 부응하는 새로운 물질의 개발을 비롯하여 물질의 박막화 기술, 소자 구동 방식의 확립 및 설계기술 등 많은 요소기술의 개발이 필수적이다. FPD 소자의 전극용으로 최근 많은 연구대상이 되고 있는 투명전도막은 높은 전기 전도특성과 400~800 nm 파장의 가시광 영역에 대한 우수한 광 투과율이 요구된다. 이 투명전도막은 1907년 Badeker가 sputtering법으로 제작한 Cd 산화막에서 출발하였으며 현재는 저항률이 $1 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 이하, 가시광 영역에서 90% 이상의 광 투과율을 갖는 고품질 투명전도막의 필요성이 요구되고 있다.

투명전도막의 증착방법으로는 chemical vapor deposition (CVD), sputtering, ion plating, 등이 있으며, sputtering 법은 균일한 성막의 형성과 우수한 재현성 및 낮은 온도에서도 증착이 가능하여 공업적으로 많이 이용되고 있다. 현재 스퍼터법을 이용한 투명 전도막 형성의 경우, 반도체 산화물인 SnO₂, ITO, CdO, ZnO 등의 재료가 주

로 이용되고 있다. 낮은 저항률을 갖는 장점으로 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.¹⁾ 또한 ZnO 박막은 비화학적 결정 구조, 넓은 band gap, 광학적 투과성 그리고 큰 압전상수 등의 물리적 특성이 우수하여 가스센서, micro-actuators, 투명전도막 등으로 응용되고 있다. 이러한 다양한 응용에 있어 각각의 요구 조건에 따른 ZnO 박막의 결정성, 광학적 특성 그리고 전기적 특성에 미치는 증착 조건에 대한 연구가 활발하게 진행되어 왔으나, 투명전도막의 응용을 위한 박막 제조 조건에 관한 연구는 미미한 실정이다.²⁻⁴⁾

이에 본 연구에서는 FPD 투명전극의 응용을 위하여 ZnO 박막을 DC magnetron sputtering법으로 제작, 평가하였다. 박막 제조시 선행 연구의 결과⁵⁾ 확립된 기판 온도 및 동작 압력 조건 하에서 방전 전력 및 Al 도핑 농도를 가변하며 박막의 결정성, 전기적, 광학적 특성의 변화를 고찰하여 박막의 특성에 미치는 방전 전력 및 Al 도핑 농도의 영향을 연구하고자 하였다.

[†]E-Mail : mwpark@ks.ac.kr

2. 실험 방법

DC magnetron sputtering 장비의 진공조는 SUS304의 재질로 직경 270 mm, 높이 450 mm의 직원통의 형태이며, 방전중 온도 상승을 억제하기 위하여 진공조를 수냉하였다. 진공조는 로터리 펌프(Rotary Pump)와 유확산 펌프(Oil Diffusion Pump)를 사용하여 초기진공을 약 1×10^{-6} torr까지 배기한 후, Mass Flow Controller(MFC)로 아르곤가스를 주입하여 원하는 압력을 조절하였다. 동작 가스로는 순도 99.999%의 아르곤 가스를 사용하였으며, 동작압력은 예비실험을 통하여 우수한 막 특성을 보인 1 mtorr로 고정하였다.⁵⁾ 전극의 구조는 평판형 마그네트론 방식이며, 타겟(target) 및 접지축 전극은 모두 직경 3인치의 원형 전극이었다. 글로우 방전 및 박막 제작 실험을 위해 사용된 ZnO:Al₂O₃ 타겟은 순도 99.9%의 Super Conductor Materials사 제품으로 크기는 직경 3인치, 두께 1/4인치이다. Al 도핑농도의 영향을 연구하기 위하여 ZnO와 Al₂O₃의 조성비가 각각 98:1, 2, 3 wt%인 3종류의 타겟을 사용하였다. 전극 간격은 필요에 따라 30~200 mm로 조절할 수 있으나, 본 실험의 경우 글로우 방전 실험으로부터 가장 안정된 글로우 방전의 발생 및 유지가 가능하며 또한, 박막 제작에 가장 효율적으로 생각되는 50 mm의 전극 간격을 선택하였다. 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, 전력분석기(Voltech, PM3300)를 통하여 원하는 전력의 조절이 가능하였다. 한편, 제작된 박막은 외부 전력 조건에 따라 증착률이 다르며 따라서 제작된 박막의 두께에도 다소 차이가 있으나, 본 연구에서는 ZnO:Al 박막의 전도 메커니즘에 미치는 방전전력 및 Al 도핑 농도의 효과를 고찰하기 위하여 스퍼터 시간을 18~55분으로 조절하여 가능한 박막의 두께를 일치하고자 하였다.

또한, 제작된 ZnO:Al 박막은 4-point probe (CMT-ST1000), α -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. 즉, α -step을 사용하여 ZnO:Al 박막의 두께 및 증착률을 조사하였으며, X-ray diffractometer로 방전 전력에 따른 박막의 결정성 및 결정방향을 조사하기 위하여 20°~80° 범위의 회절각(2 θ)에서 X선 회절분석을 하였다. 전기비저항은 4-point probe법을 이용하여 측정하였으며, 광 투과도 및 광 흡수도 등과 같은 광 특성을 측정하기 위하여 UV spectrophotometer로 가시광선 영역인 300 nm에서 800 nm의 파장범위까지 측정하였다. Table 1에 박막의 증착조건을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정성

ZnO 박막을 투명전극으로 응용하기 위하여 중요한 특성이 되는 전기 저항률과 가시광 영역에서의 광 투과율은 필자들의 선행 연구의 결과 1mtorr의 동작압력과 400 °C의 기판온도에서 가장 우수한 것으로 평가되었다.⁶⁾ 따라서 본 연구에서는 이러한 가스 압력 및 기판 온도의 조건하에서 ZnO:Al 박막의 전기·광학적 특성에 미치는 방전전력 및 Al 도핑 농도의 효과를 알아보았다. 본 연구에서는 20~60W의 방전전력 범위와 1~3 wt%의 도핑 농도의 증착조건을 가변하여 최적의 증착조건을 도출하고자 하였다.

Fig. 1에 방전 전력의 변화에 따른 X선 회절분석의 결과를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 방전전력 20~60 W의 범위에서는 방전 전력에 관계없이 (002)면의 우선 배향성을 보여주며, (002)회절피크에서의 2 θ 값은 standard ZnO crystal(34.45°)과 거의 일치하였다.⁷⁾ 또한, 방전전력이 20~40 W 범위에서는 전력의 증가와 함께 (002)배향이 성장하다가 그 이상의 전력 조건 하에서는

Table 1. Thin film fabrication conditions

Target Size	3 inch dia. and 1/4 inch thick.
Target Composition	(ZnO:Al ₂ O ₃) (98.0: 1.0, 2.0, and 3.0 wt%)
Substrate	Corning glass 1737 (10 mm × 20 mm × 0.8 mm)
Target-Substrate distance	50 mm
Substrate temperature	400°C
Sputter gas pressure	1 mTorr
Pre-sputtering time	Upper 10 min
Sputtering time	18~55 min
DC power	20, 30, 40, 50, 60 W

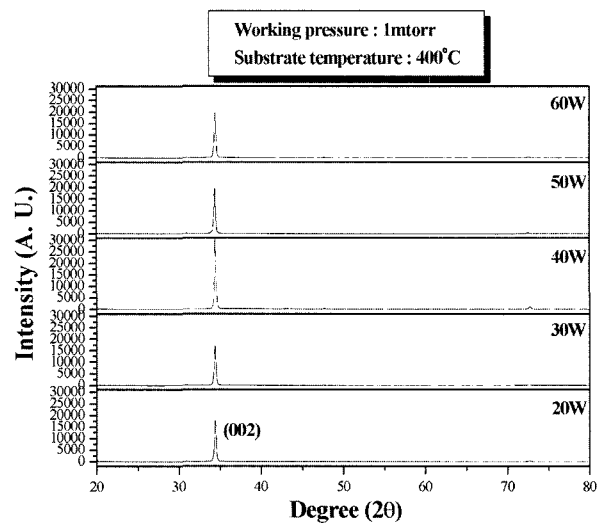


Fig. 1. XRD spectra of ZnO:Al films as a function of discharge power.

피크가 감소하는 경향을 보인다. 40 W 이하의 전력범위에서 전력이 증가함에 따라 회절피크의 강도가 증가하는 것은 공급되는 전력의 증가로 타겟에 충돌하는 이온의 에너지가 증가하여 스퍼터율이 증가하고, 또한 가속된 이온과 에너지 교환으로 방출되는 스퍼터 입자의 에너지가 증가한 결과 기판에 도달한 스퍼터 입자의 표면 이동도가 증가하여 결정의 성장이 촉진된 것으로 보인다. 한편, 50 W에서부터 회절피크의 강도가 감소하는 것은 에너지 전달에 의한 결정의 성장보다는 과도한 전력의 공급으로 증착률(40 W: 320Å/min, 60 W: 495Å/min)이 현저히 증가하게 되어 기판에 도달한 입자가 바람직한 격자위치를 찾기 전에 성막이 이루어지게 되고 결정성장이 억제된 것으로 사료된다.

한편 방전전력의 변화에 대한 ZnO:Al 박막 (002) 패턴의 FWHM 값을 Scherrer의 식⁸⁾으로 구하여 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 FWHM 값은 방전전력이 20 W에서 40 W로 변함에 따라 0.25에서 0.21로 감소하나, 50 W와 60 W에서는 0.24로 증가함을 알 수 있다. 이로써 과도한 전력의 공급은 결정의 성장에 악영향을 미칠 수 있음을 확인할 수 있었다.

또한 ZnO:Al 박막의 X선 회절 피크에 미치는 Al 도핑 농도의 효과는 Fig. 3에서 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 ZnO 박막에 Al을 도핑하면 일반적으로 Al 원자는 Zn 원자를 치환하여 도너(donor)로 작용하게 되는데, Al 원자의 함량이 과도하게 되면 고용되지 못한 Al₂O₃입자에 의하여 구조적으로 안

정화 되지 못하여 결정성장이 억제된 것으로 보이며, 이를 FWHM의 식이 뒷받침해 준다.⁹⁾ 즉 Fig. 4의 Al 도핑 농도에 따른 FWHM 결과에서 알 수 있듯이 FWHM의 값은 Al함량이 2 wt%일 때 0.21에서 3 wt%일 때 0.25로 증가하였음을 알 수 있다. 또한 이러한 결과는 ZnO matrix의 입자성이 저해되므로 과도한 Al₂O₃의 첨가로 입자크기가 감소하면서 박막의 치밀화가 많이 이루어지지 못한다고 보고한 Fan 및 Smith등의 결과와 잘 일치하였음을 알 수 있다.^{10,11)}

한편, Al 함량에 따른 결정성장을 확인하기 위하여 제조된 박막을 AFM으로 표면의 상태를 촬영하여 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 밝고 넓은 부분은 성장이 크게 촉진된 부분이고 어둡고 좁은 부분은 크게 성장하지 못한 부분이다. 그림으로부터 앞서 Fig. 3 및 4에서 논의

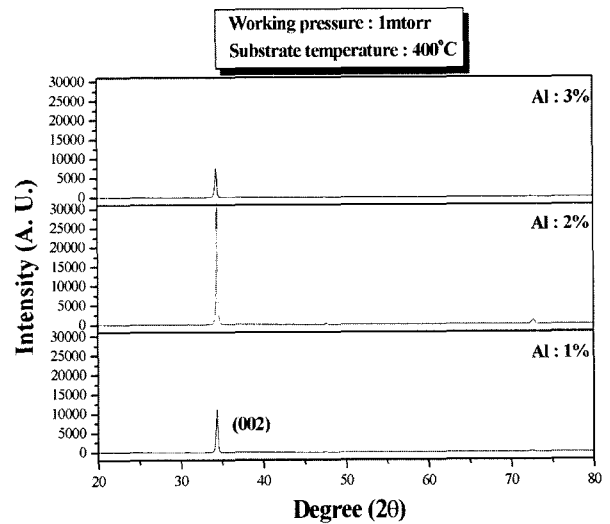


Fig. 3. Effect of Al doping amounts on the X-ray patterns of the as-deposited ZnO:Al films.

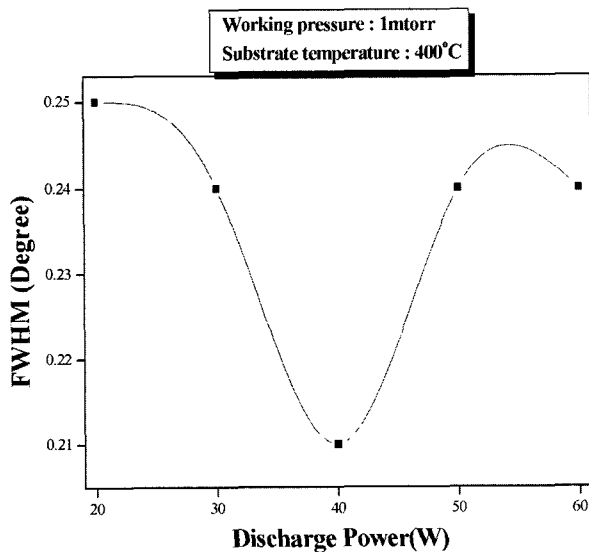


Fig. 2. Full-width at half maximum (FWHM) of (002) XRD pattern as a function of discharge power.

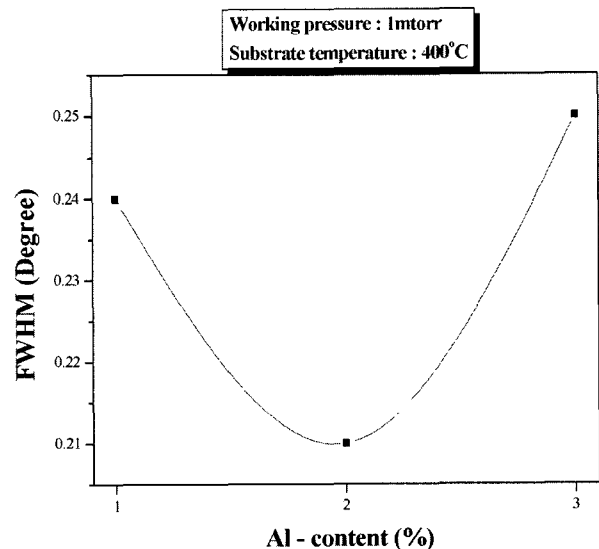
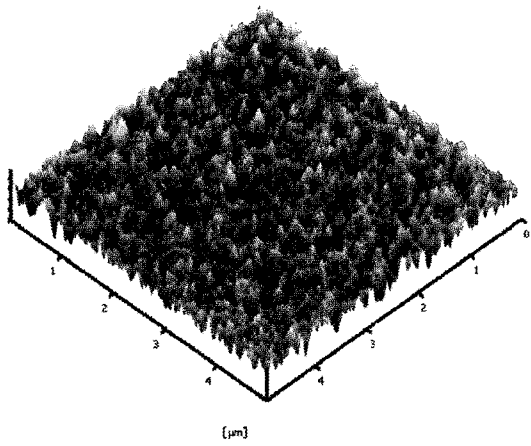
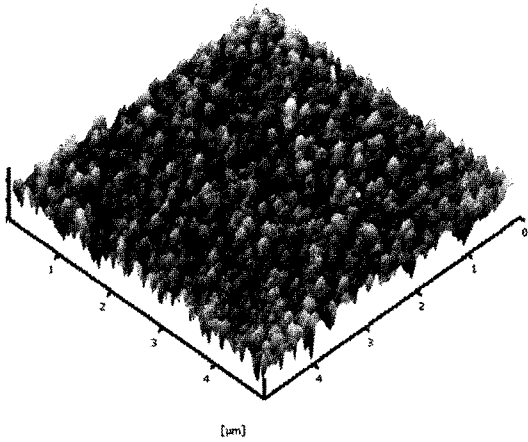


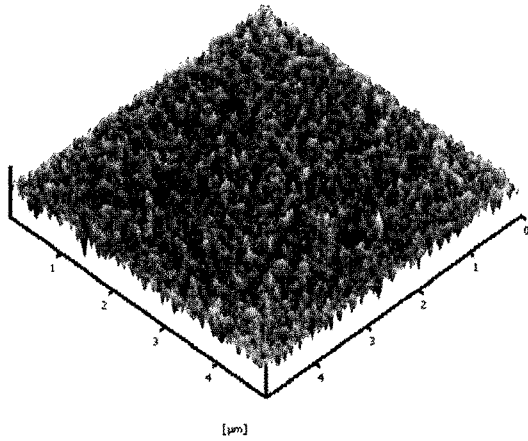
Fig. 4. FWHM as a function of Al doping amounts.



(a) Al 함량 1wt%



(b) Al 함량 2wt%



(c) Al 함량 3wt%

Fig. 5. AFM photographs of ZnO:Al films with different Al doping amounts.

한 바와 같이 Al 도핑 농도가 1 wt%에서 2 wt%로 증가함에 따라 박막의 결정화도가 개선되고 결정의 크기도 증가하고 있음을 알 수 있으나, 3 wt%의 함량에서는 오히려 결정성장이 억제되고 있었음을 확인할 수 있다. 이로써 결정의 성장에 적절한 Al₂O₃의 도핑농도는 2 wt%인 것으로 판단된다.

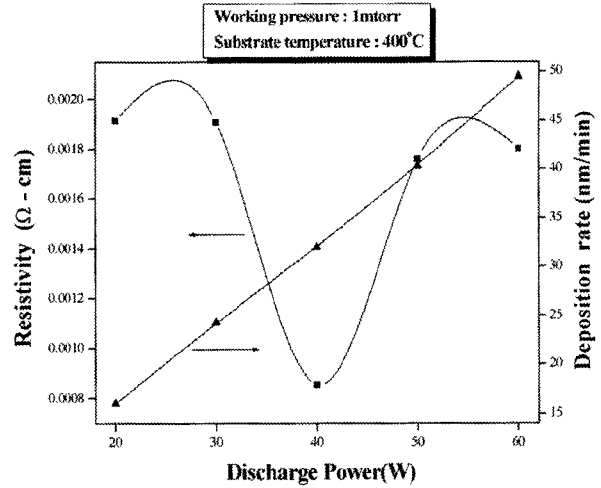


Fig. 6. Resistivity and deposition rate of ZnO:Al film with variations of discharge power.

3.2 전기적 특성

Fig. 6은 방전전력의 변화에 따른 ZnO:Al 박막의 저항률과 증착률을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 증착률은 방전전력이 20 W에서 60 W로 증가함에 따라 160 Å/min에서 495 Å/min로 거의 선형적으로 증가하며, 저항률은 20 W에서 40 W까지의 범위에서는 전력의 증가와 함께 $19.2 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 에서 $8.5 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 로 감소하였고, 50 W와 60 W에서는 각각 $17.6 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 와 $18 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 로 증가함을 알 수 있다.

방전전력이 증가함에 따라 증착률이 증가하는 것은 방전전력이 증가하면 타겟에 충돌하는 Ar이온의 에너지가 증가하여 스퍼터율의 증가와 함께 증착률 또한 증가하기 때문이다. 또한, 20~40 W의 전력범위에서 전력이 증가함에 따라 저항률이 감소하는 것은 증착률이 증가함으로써 격자결합이 많이 발생하고 이에 따른 캐리어의 증가 및 입력 전력의 증가로 인하여 스퍼터 입자의 에너지가 증가하여 결정의 성장이 촉진되어 결정립 성장에 따른 입자간의 저항감소로 전기적 특성이 개선된 것으로 보인다. 그러나 그 이상의 전력에서 저항률이 증가하는 것은 과도한 증착률로 인한 결정성장의 억제와 방전전력의 상승에 따라 Al혹은 Zn의 결정 입계에 트랩될 확률이 증가하기 때문으로 사료된다.⁷⁾ 이러한 현상을 뒷받침하기 위해 캐리어 농도와 홀 이동도를 측정하여 Fig. 7에 나타내었는데 적절한 전력의 증가는 캐리어 농도 및 이동도를 증가시켜 전기적 특성을 개선시키지만 과도한 전력의 공급은 캐리어 농도의 저하와 이동도감소로 오히려 저항률이 증가함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 XRD 분석결과와 일치하며, 따라서 저항특성을 고려한 최적의 방전전력은 40 W인 것으로 보인다.

한편, 2족과 6족이 결합한 화학양론적 조성을 갖는 벌크 상태의 ZnO는 고저항체로써 최대 $10^{25} \Omega\text{-cm}$ 까지의 저항률 값을 갖는다. 잘 알려진 바와 같이 ZnO 박막의 전기전도 메커니즘은 이를 박막화 하는 과정에서 결정성

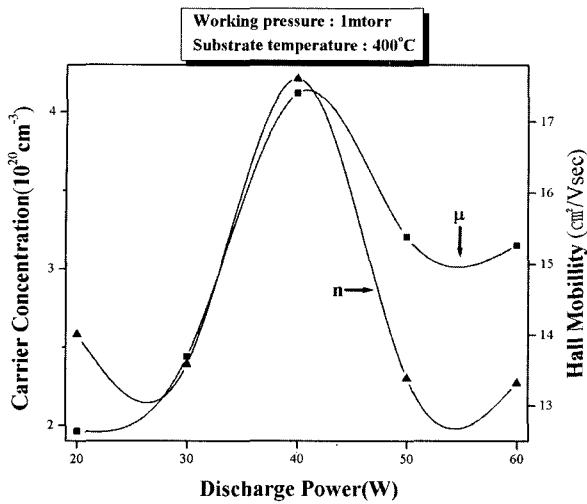


Fig. 7. Carrier concentration and Hall mobility with variations of discharge power.

장시 원자의 비율이 1:1을 벗어나 비화학양론적인 구조를 갖는다. 따라서 Zn 침입형 원자나 산소공공과 같은 결함들을 결정 내에 포함하고 있으며 이들 결정결함들은 이온화 반응을 거쳐 전자를 생성하여 전기전도에 기여하게 된다. 여기에 인위적으로 Al등의 불순물을 첨가하여 한층 더 낮은 저항률에 도달할 수 있다. ZnO에 Al₂O₃를 첨가하면 반도체 입자내 또는 입계에 Al³⁺이온으로 도핑되어 donor로 기여하므로 ZnO 입자내의 도너 상태 밀도를 증가시켜 전기적 특성을 향상시키게 된다.¹²⁾ 본 실험의 경우 Fig. 8에 Al₂O₃ 함량에 따른 박막의 저항률 및 증착률을 나타내었다. 그림은 Al₂O₃ 함량이 2 wt%인 타겟에서 $8.5 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 의 가장 낮은 저항률을 보였으며 3 wt%에서는 $25 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 로 저항률이 증가하고, 증착률 역시 3 wt%에서 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 XRD의 결과에서 언급한 바와 같이 과도한 Al₂O₃를 첨가할 경우, 고용되지 못한 Al₂O₃입자에 의한 영향으로, 특히 Al이 입자 내에 고르게 확산되지 못해 전기적 특성이 나빠

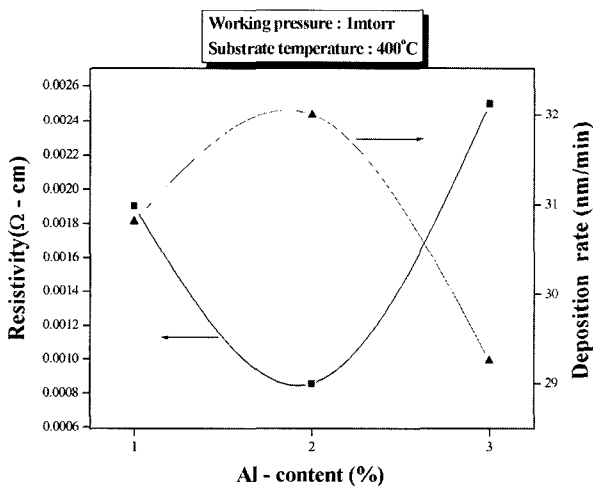


Fig. 8. Resistivity and deposition rate of ZnO:Al film with variations of Al doping amounts.

지는 것으로 보이며, 2 wt%에서는 Al도핑 효과와 더불어 결정의 성장으로 인한 입자간의 저항감소, 높은 증착률로 인한 비화학양론적 결함구조 등의 영향으로 저항률이 크게 개선된 것으로 사료된다. 이러한 결과로부터 최적의 Al₂O₃도핑농도는 2 wt%인 것으로 판단된다.

3.3 광학적 특성

Fig. 9 및 10에 각각 방전전력 및 Al함량에 따른 광 투과도 스펙트럼을 나타내었다. 그림으로부터 자외선 영역의 optical edge 및 광 투과율이 유사함을 알 수 있다. 본 실험의 경우 방전 전력 및 Al 도핑 농도와는 무관하게 400~800 nm 영역의 가시광 영역에서 평균 91.5% 정도의 우수한 투과율을 보였으며, 저항률이 가장 우수한 40 W 및 2 wt%의 증착조건에서의 광 투과율은 91.7%였다.

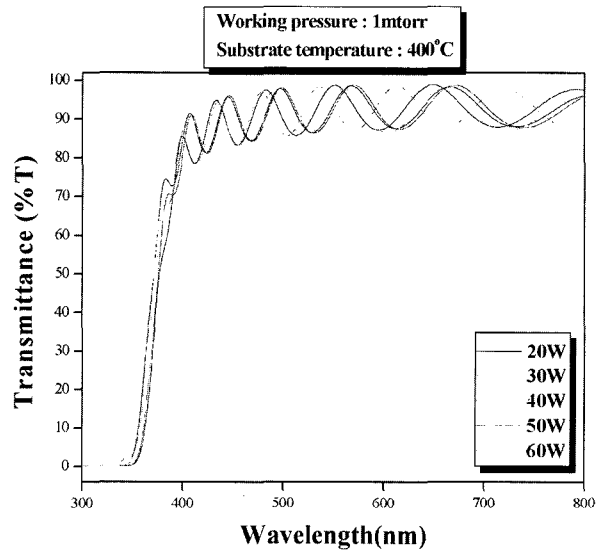


Fig. 9. Optical transmittance as a function of discharge power.

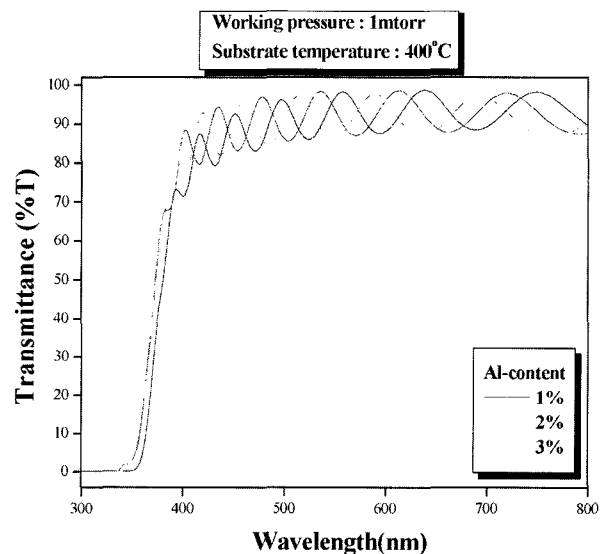


Fig. 10. Optical transmittance as a function of Al doping amounts.

4. 결 론

본 연구는 FPD용 투명전극의 응용을 위해 방전 전력과 Al₂O₃의 도핑 농도에 따른 ZnO:Al 투명전도막의 특성을 연구하였다. ZnO:Al 박막의 결정 성장은 방전전력이 증가함에 따라 스퍼터 입자의 표면 이동도가 증가하여 결정의 성장이 촉진되었으며, Al 도핑 농도의 증가에 따라 결정화가 개선되고 결정의 크기도 성장함을 알 수 있었다. 또한, 이러한 결과는 전도성 캐리어의 발생을 촉진시켜 ZnO:Al 박막의 전기전도 특성에도 직접적인 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다. 그러나 과도한 전력 및 도핑 농도의 조건하에서는 오히려 과도한 증착률로 인한 결정성장의 억제 및 Al 혹은 Zn의 결정 입계에 트랩될 확률의 증가 등으로 인하여 박막의 성장이 저해되어, 우수한 막 특성을 위해서는 적절한 도핑농도와 전력의 공급이 필요함을 알 수 있었다. 본 실험의 경우 40 W의 방전 전력과 2 wt%의 Al₂O₃ 도핑 농도에서 (002)방향의 우수한 성장, $8.5 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 의 낮은 저항률, 840 nm의 두께에서 91.7%의 가시광 투과율을 갖는 우수한 박막을 얻을 수 있었다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

1. D. G. Hwang, G. H. Bang and J. M. Myung, *Bulletin of Korea Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, **15**(6), 35 (2002).
2. Ch. Sujatha, G. Mohan Rao and S. Uthanna, *Materials Science and Engineering B*, **94**, 106 (2002).
3. W.-J. Jeong and G.-C. Park, *Solar Energy Material & Solar Cells*, **65**, 38 (2001).
4. J. D. Lee and J. T. Song, *J. Korea Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, **9**(2), 199 (1996).
5. K. I. Park, B. S. Kim, D. G. Lim and D. J. Kwak, *Proceeding of the KIEEME(in Korean) Annual Summer Conference*, **4**(1), 143 (2003).
6. K.-I. Park, B.-S. Kim, D.-G. Lim and D.-J. Kwak, *Proceeding of the KIEE Summer Annual Conference 2003*, **C**, 1430 (2003).
7. Y. Igasaki and H. Kanma, *Applied Surface Science*, **169-170**, 508 (2001).
8. R. Tueta and M. Braguier, *Thin Solid Films*, **80**(1), 143 (1981).
9. W.-J. Jeong and G.-C. Park, *Solar Energy Material & Solar Cells*, **65**, 37 (2001).
10. C. L. Fan and M. N. Rahaman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2056 (1992).
11. R. S. Smith, *J. Appl. Phys.*, **27**, 824 (1956).
12. U.-S. Choi, B.-M. So and J.-W. Hong, *Journal of Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, **9**(6), 572 (1996).