

LED 효율 향상을 위한 Texture구조 AZO 박막의 제조와 광학적 특성분석

Analysis on the Optical Properties and Fabrication of Textured AZO Thin Films for Increasing the Efficiency of LED

김경민^{1,a}, 진은미¹, 박춘배¹
(Kyeong-Min Kim^{1,a}, Eun-Mi Jin¹, and Choon-Bae Park¹)

Abstract

The transparent conductive oxide(TCO) has been used in necessity as front electrode for increasing efficiency of LED. In our paper, aluminium-doped zinc oxide films(AZO), which has transparent conducting were prepared with RF magnetron sputtering system on glass substrate(corning 1737) and annealed at 400 °C for 2 hr in vacuum ambient and 600 °C for 2 hr with O₂ ambient respectively. The smooth AZO films were etched in diluted HCL(0.5 %) to examine the surface properties, which in ambient post-annealing process. We confirmed that the electric, structural and optical properties of textured AZO thin films, which implemented using the methods of XRD, FWHM, AFM and Hall measurement. The properties of textured AZO thin films especially depended on the ambient post-annealing process. We presumed that the change of transmittances as R·G·B LED and the ambient post-annealing process will be increasing the efficiency of LED.

Key Words : Textured AZO thin film, Ambient post-annealing process, Efficiency of LED

1. 서론

정보통신산업의 급속한 발달과 함께 광·전 변 환효율의 최대화를 이루기 위한 노력이 여러 분야에서 꾸준히 진행되고 있다. 특히 PDP(Plasma Display Panel), LCD(Liquid Crystal Display), LED(Light Emitting Diode), OLED(Organic Light Emitting Diode) 등의 디스플레이산업과 광전자산업에 필수적인 투명전극용 재료의 개발에 대한 노력이 활발하게 이루어지고 있으며, 이러한 투명 전도막의 개발은 대체 에너지원인 태양전지 개발에도 필수적이라고 할 수 있다[1].

ITO(Indium Tin Oxide)는 투명전도성 재료로

지금까지 가장 널리 사용되고 있다. ITO는 10⁻³-10⁻⁴ Ωcm정도의 비저항과 가시광 영역에서 광 투과도가 80 %이상으로 우수한 특성을 가지고 있다. 그러나 희유금속으로 약 10년밖에 남지 않은 가채매장량, texture 구조화의 어려움, H₂과 O₂ 플라즈마 상태에 노출 시 금속으로 환원되는 문제점, 고온성막(300 °C이상), 높은 가격 등은 투명 전도막 제조에서 큰 단점으로 작용하여 새로운 투명전도성 재료의 요구가 증대되고 있다[2].

ITO를 대체할 신소재로서 AZO(Aluminium doped ZnO)가 주목받게 되었는데, AZO는 1×10⁻⁴ Ωcm의 비저항과 가시광 영역에서 80 %이상의 광 투과율을 갖는다. 또한 Zn 자원의 풍부한 가채매장량, 표면 texture구조화와 저온성막이 가능하며, Zn와 O의 강한 결합력으로 안정성이 매우 높고, 가격이 저렴하다. 이러한 AZO의 특성은 종래 사용되어온 ITO를 대체할 수 있는 차세대 투명 전도막으로 그 적용 가능성이 매우 높은 것으로 평가되고 있다[3].

1. 일광대학교 전기전자 및 정보공학부
(전북 익산시 신용동 344-2)
a. Corresponding Author : 4you4love@daum.net
접수일자 : 2006. 7. 28
심사완료 : 2006. 9. 11

최근, 산업계에서는 High Power LED 개발을 위해 내부양자효율(internal quantum efficiency)보다는 외부양자효율(external quantum efficiency)을 증가시키려는 노력들이 경주되고 있다. 따라서 광소자 외부양자효율 향상을 목적으로 투명 전도막의 texture 구조화에 관심이 집중되기 시작하였고, texture 구조와 전기적·광학적 특성에 영향을 미치는 기판온도·증착비·공정압력 등을 조절하여 표면 특성 변화에 대한 연구나 texture 구조화된 LED의 효율 향상에 관한 연구, 그리고 태양전지의 효율 개선을 위한 AZO 박막에 관한 연구 등이 활발하게 이루어지고 있다[4-10].

따라서 본 연구에서는 표면 texture 구조를 갖는 AZO 전극을 LED에 적용 할 목적으로 RF magnetron sputtering법을 이용하여 AZO 박막을 제조하고, 분위기 후열처리 공정을 실시하여 AZO 박막의 구조적·전기적·광학적 특성을 비교 분석한다. 또한, 분위기 후열처리 공정에 따라 texture 구조화 된 AZO 박막을 R·G·B LED에 적용하여 투과율 spectrum의 변화를 검토한다.

2. 실험

2.1 실험 방법

선행연구를 통해 Al₂O₃ 함량에 따른 벌크형 AZO를 제조하고 전기적 특성과 구조적 특성을 검토한 바가 있다[11,12]. 본 연구에서는 2 wt% Al₂O₃가 첨가된 ZnO 타겟을 이용하여 AZO 박막을 제조하였다. AZO 박막은 RF magnetron sputtering법으로 AZO 5N 타겟을 이용하여 약 1.2 μm 두께로 증착하였다. 증착에 사용된 기판은 유리 기판(corning 1737)을 사용하였다. 초기 진공도는 8.0×10⁻⁶ torr로 하였고, RF power를 120 W로 하였으며, 분위기 가스는 Ar 40 sccm으로 설정하였다. 표 1에 AZO 박막 증착을 위한 RF sputtering 조건이 정리되었다.

이렇게 증착된 AZO 박막을 결정성의 향상과 표면 texture 구조 향상을 위해 in-situ 분위기 후열처리를 실시하였다. 진공 분위기 후열처리 공정은 챔버내 압력을 1×10⁻⁵ torr이하로 유지시키면서 400 °C에서 2시간 동안 진행하였고, 산소 분위기 후열처리 공정은 산소를 15 mtorr로 주입하고, Zn가 활성화하기 시작하는 430 °C보다 높은 600 °C에서 2시간 동안 진행하였다[13-15]. 각각의 분위기에서 후열 처리 공정온도는 in-situ상태에서 400 °C, 600

표 1. AZO 박막 증착을 위한 RF 스퍼터링 조건.

Table 1. Conditions of RF sputtering to deposit AZO thin films.

파라미터	공정조건
기판	glass (corning 1737)
스퍼터 타겟	AZO 5 N
초기 압력	8.0×10 ⁻⁶ Torr
작업 압력	15 mTorr
RF power	120 W
Pre-스퍼터링 시간	5 min
증착 시간	5 hr
기판 온도	100 °C
타겟과 기판 거리	178 mm

°C까지 급상승시켰으며, 열처리 후에는 자연냉각을 실시하였다. 제조된 AZO 박막 표면의 texture 구조화를 위해 각각의 시편을 0.5 %의 염산수용액에 60초 습식 에칭 하였다.

2.2 특성 분석

분위기 후열처리 공정에 따른 AZO 박막 시편의 결정구조 분석은 XRD(X-Ray Diffraction), FWHM(Full Width at Half Maximum)을 이용하였다. 각 시편의 표면특성 분석은 SEM(Scanning Electron Microscope)과 AFM(Atomic Force Microscope)으로 수행되었다. 또한 캐리어의 거동 분석을 위한 홀 효과 측정은 van der pauw 방법(HMS-3000 시스템)을 이용하여 상온에서 측정하였고 투과율 분석은 Spectrophotometer (SHIMADZU, UV-2401PC)를 사용하였다.

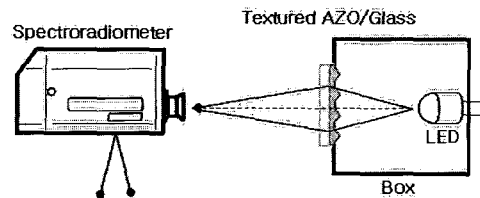


그림 1. 투과율 spectrum 측정을 위한 시스템 개략도.

Fig. 1. Schametic drawing of the measurement transmittance spectrum.

그림 1은 투과율 spectrum 측정을 위해 제작한 시스템 개략도이다. Box의 크기는 5 mm × 5 mm × 5 mm로 하였으며, Box와 Spectroradiometer (KONICA MINOLTA, CS-1000)의 거리는 30 cm로 하였다. 본 시스템은 분위기 후열처리 공정에 따른 AZO 박막의 표면구조와 R(중심파장 : 634 nm) · G(중심파장 : 530 nm) · B(중심파장 : 460 nm) LED 적용 시 투과율 spectrum과의 상호연관성을 살펴보기 위하여 각각의 LED에 20 mA를 인가하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적 특성 분석

그림 2는 분위기 후열처리 공정에 따른 AZO 박막의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 모든 AZO 박막 시료에서 약 34.4°의 (0002) ZnO 피크를 나타내고 있으며, 분위기 후열처리 공정에 따른 XRD 피크의 강도는 큰 차이가 있음을 확인하였다. 진공 분위기에서 후열처리 된 AZO 박막 XRD 피크는 as-grown AZO 박막의 피크보다 2배 증가하였고, 특히 산소 분위기에서 후열처리 된 AZO 박막 XRD 피크는 5배 이상 높은 약 120,000 이상의 피크를 나타내었다. 또한 (0002) ZnO 피크에 대한 FWHM은 as-grown AZO 박막의 0.42°에서 진공 · 산소 분위기 후열처리 후의 0.34°, 0.40°로 각각 감소하였다. 이러한 결과는 분위기 후열처리 공정을 통해 AZO 박막증착 과정에서 발생한 스트레스 감소에 따른 결정성의 증가로 판단된다[16].

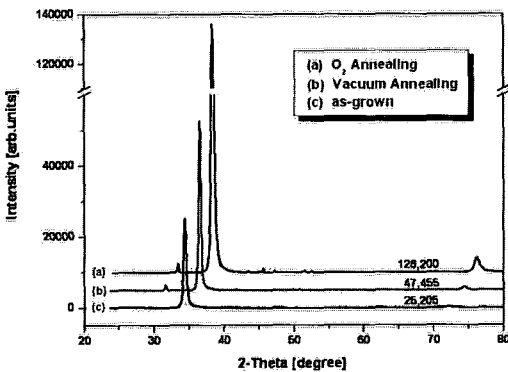
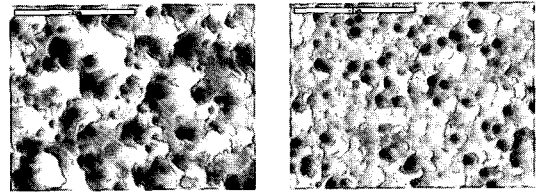


그림 2. 분위기 후열처리 공정에 따른 AZO 박막의 XRD 패턴.

Fig. 2. XRD patterns of AZO thin film with ambient post-annealing process.

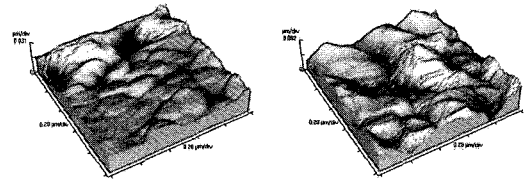


(a) 진공 분위기

(b) 산소 분위기

그림 3. 분위기 후열처리 공정에 따른 AZO 박막의 SEM 사진(60초 에칭).

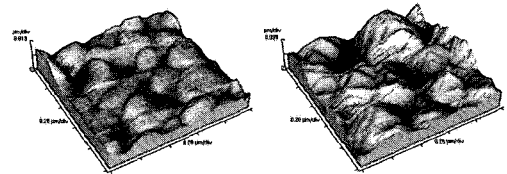
Fig. 3. SEM photographs of AZO thin film with ambient post-annealing process (for 60 second etching).



(i) 에칭 전

(ii) 에칭 후

(a) 진공 분위기 후열처리



(i) 에칭 전

(ii) 에칭 후

(b) 산소 분위기 후열처리

그림 4. 분위기 후열처리 공정에 따른 에칭 전 · 후 AZO 박막의 AFM 사진.

Fig. 4. AFM photographs of AZO thin film before · after etching with ambient post-annealing process.

그림 3과 그림 4는 분위기 후열처리 공정에 따라 60초 에칭 된 AZO 박막 표면을 SEM과 AFM으로 분석한 것이다. 각각의 분위기 후열처리 공정에 따라 texture구조화 된 AZO 박막의 표면구조의 변화를 확인하였다. 진공 분위기에서 후열처리 된 AZO 박막의 실효 거칠기(rms roughness)는 에칭 전 6.960 nm에서 에칭 후 35.15 nm로 증가하였으며, 표면 결정입자가 불균일하게 성장됨을 확인하였다. 그리고 산소 분위기에서 후열처리 된 AZO

박막의 실효 거칠기는 에칭 전 3.210 nm에서 에칭 후 28.62 nm로 증가하였으며, 표면 결정입자가 매우 균일하게 성장됨을 확인하였다. 이는 스퍼터링법에 의해 성장된 AZO 박막의 표면은 깨진 결합(broken bond)이나 미만족 결합(dangling bond) 등의 불완전한 결합을 가지게 되는데, 산소 분위기에서 후열처리 된 AZO 박막의 표면은 산소의 흡착으로 인하여 깨진 결합이나 미만족 결합은 줄어들며 결정입자가 매우 균일하게 재결정화를 이루게 된다. 따라서 습식 에칭 시에 AZO 박막의 표면과 H₂O나 HCL 분자와의 흡착이 줄어들어 실효 거칠기가 감소한 것으로 판단된다.

3.2 전기적 특성 분석

그림 5는 분위기 후열처리 조건에 따라 제조된 AZO 박막의 Hall효과 측정 결과를 나타낸 것이다. 진공 분위기와 산소 분위기에서 후열처리 된 AZO 박막의 비저항은 각각 $4.489 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$, $3.674 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ 이고, as-grown AZO 박막의 비저항 4.482 Ωcm 보다 약 10배 이상 감소하였다. 이러한 비저항의 감소는 박막증착과정에서 발생한 스트레스 감소의 영향으로 판단되며, 그림 2의 구조적 특성분석 결과와 일치한다. 또한 진공·산소 분위기 후열처리 된 AZO 박막의 캐리어 농도는 각각 $1.69 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, $5.187 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 로 as-grown의 $7.336 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 보다 약 10^2 배 증가하였다. 그러나 이동도의 경우, as-grown AZO 박막의 $1.89 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 에서 산소 분

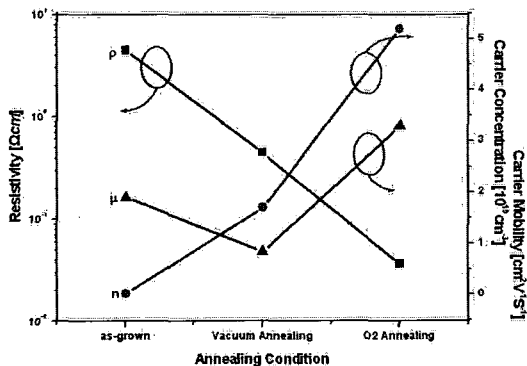


그림 5. 분위기 후열처리 공정에 따른 AZO 박막의 홀효과 측정 결과.

Fig. 5. Result of Hall effect measurement for AZO thin films with ambient post-annealing process.

위기 후열처리 된 AZO 박막은 $3.275 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 로 증가하였으나, 진공 분위기 후열처리 된 AZO 박막은 $0.8229 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 로 감소하였다. 따라서 as-grown AZO 박막보다 분위기 후열처리 후 AZO 박막의 비저항 감소는 이동도의 증가보다는 캐리어 농도의 증가에 따른 것으로 판단된다[16]. 또한 산소 분위기에서 후열처리 된 AZO 박막에서 비저항이 가장 낮게 측정되었다. 이는 후열처리 공정에서 약간의 산소(15 mTorr)는 스퍼터링법에 의해 성장된 AZO 박막에서 발생하는 결합을 효과적으로 감소시키고 이동도를 증가시켜 비저항을 감소시키는 것으로 판단된다.

3.3 광학적 특성 분석

그림 6은 분위기 후열처리 공정에 따른 에칭 전·후 AZO 박막의 투과율을 spectrophotometer로 분석한 것이다. 진공 분위기에서 후열처리 한 AZO 박막의 투과율은 에칭 전 70.9 %에서 에칭 후 80.3 %로 약 9 % 증가하였으며, 산소 분위기에서 후열처리 한 AZO 박막의 투과율은 에칭 전 75.91 %에서 에칭 후 79.56 %로 약 4 % 증가하였다. 이러한 투과율 증가의 원인은 분위기 후열처리 공정에 따라 AZO 박막의 표면 구조가 변화하였고, 에칭 특성도 달라졌으며, texture 구조화된 AZO 박막의 투과율 증가량이 변화한 것으로 판단된다.

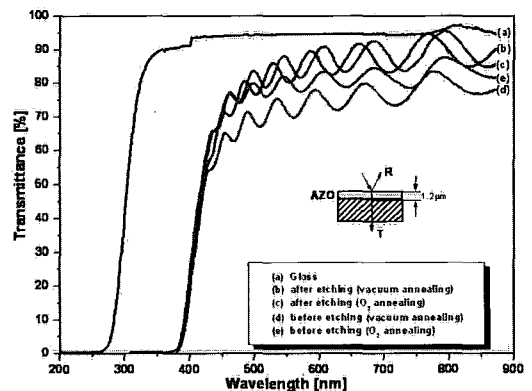


그림 6. 분위기 후열처리 공정에 따른 AZO 박막의 투과율.

Fig. 6. Transmittance of AZO thin films with R·G·B LED with ambient post-annealing process.

3.4 LED 적용 평가

그림 7은 R·G·B LED에 대한 AZO 박막의 투과율 spectrum을 분석한 것이다. 진공 분위기에서 후열처리 된 AZO 박막은 Red LED에서 투과율이 에칭 전 24.8 %에서 에칭 후 84.2 %로 증가하였으며, 산소 분위기에서 후열처리 된 AZO 박막은 Blue LED에서 투과율이 에칭 전 30.6 %에서 에칭 후 88.8 %로 가장 크게 증가하였다. 즉 분위기 후열처리 공정에 따라 texture 구조화 된 AZO 박막의 표면구조가 변화하였고, 이러한 표면구조의 변화에 따라 R·G·B LED의 투과율도 변화함을 확인하였다. 따라서 장파장 LED에서는 진공 분위기 후열처리 된 AZO박막이, 단파장 LED에서는 산소 분위기 후열처리 된 AZO 박막이 LED효율을 최대화하는데 효과적임을 확인하였다. 결과적으로 LED 효율증가를 목적으로 texture AZO 박막을 LED에 적용할 때, 최적화된 표면구조를 후열처리 분위기 공정을 통해 제어할 수 있음을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 RF Magnetron Sputtering법을 이용하여 AZO 박막을 제조하고, 분위기 후열처리 공정을 통해 texture화된 표면구조와 전기적·광학적 특성을 확인하였으며, R·G·B LED에 적용하여 광학적 특성을 분석한 결과를 정리하면 다음과 같다.

- 1) 모든 AZO 박막의 시편에서 34.4° 주 피크를 보여 (0002) ZnO 우선 배양 특성을 나타냈으며, 산소 분위기 후열처리 공정 후 AZO 박막의 XRD 피크는 as-grown AZO 박막의 피크보다 약 5배 이상 높은 120,000 이상의 피크를 나타내었다. 또한, FWHM도 as-grown AZO 박막의 0.42°에서 분위기 후열처리 후 0.34°~0.40°로 감소함을 확인하였다.
- 2) SEM과 AFM 분석에서 후열처리 공정에 따라 texture 구조화된 AZO 박막의 표면특성변화를 확인하였으며, 진공 분위기와 산소 분위기에서 후열처리 후 texture 구조화 된 AZO 박막의 실험 거칠기는 35.15 nm와 28.62 nm로 각각 측정되었다.
- 3) Hall효과 분석을 통해 산소 분위기에서 후열처리 된 AZO 박막의 전기적 특성이 우수함을 확인하였다. 진공 분위기에서 후열처리 한 AZO 박막의 비저항, 이동도, 캐리어 농도는 각각 $4.489 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$, $0.8229 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $1.69 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 로 측정되었으며, 산소 분위기에서 후열처리 한 AZO 박막은 각각 $3.674 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, $3.275 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $5.187 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 로 측정되었다.
- 4) 진공 분위기에서 후열처리 한 AZO 박막의 투과율은 에칭 전 70.9 %에서 에칭 후 80.3 %로 약 9 % 증가하였으며, 산소 분위기에서 후열처리 한 AZO 박막의 투과율은 에칭 전 75.91 %에서 에칭 후 79.56 %로 약 4 % 증가하였다.
- 5) 분위기 후열처리 한 AZO 박막을 R·G·B LED에 적용하여 투과율 spectrum 분석을 실시한 결과, 진공 분위기에서 후열처리 한 texture 구조화된 AZO 박막은 Red LED에 적용하였을 때 그리고, 산소 분위기에서 후열처리 한 texture 구조화된 AZO 박막은 Blue LED에 적용하였을 때 투과율 spectrum이 우수함을 확인하였다.

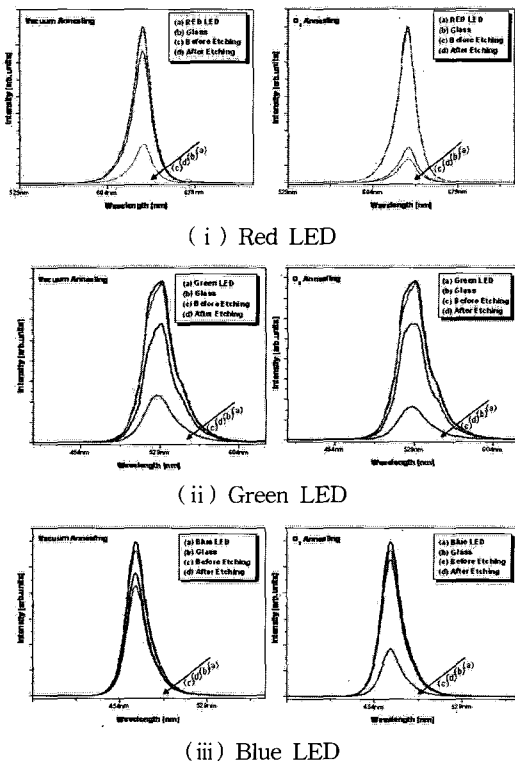


그림 7. R·G·B LED에 대한 AZO 박막의 투과율 spectrum.

Fig. 7. Transmittance spectrum of AZO thin films with R·G·B LED.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] A. Gupta and A. D. Compann, "All-sputtered 14 % CdS/CdTe thin-film solar cell with ZnO:Al transparent conducting oxide", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 85, No. 4, p. 684, 2004.
- [2] Z. L. Pei, C. Sun, M. H. Tan, J. Q. Xiao, D. H. Guan, R. F. Huang, and L. S. Wen, "Optical and electrical properties of direct-current magnetron sputtered ZnO:Al films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 2001, No. 7, p. 3432, 2001.
- [3] 양진석, 성하균, 금민중, 신성권, 손인환, 김경환, "태양전지용 ZnO:Al 투명전도막의 제작", *한국전기전자재료학회 2001하계학술대회논문집*, p. 463, 2001.
- [4] 유진수, 이정철, 김석기, 윤경훈, 박이준, 이준신, "표면 텍스처된 ZnO:Al 투명 전도막 증착 및 특성", *대한전기학회논문지*, 52권, 9호, p. 378, 2003.
- [5] 박용욱, 윤석진, 최지원, 김현재, 정영진, 박창엽, "RF 마그네트론 반응성 스퍼터링으로 제작된 ZnO/Glass 박막 특성", *전기전자재료학회논문지*, 11권, 10호, p. 833, 1998.
- [6] R. J. Hong, K. Helming, X. Jiang, and B. Szyszka, "Texture analysis of Al-doped ZnO thin films prepared by in-line reactive MF magnetron sputtering", *Applied Surface Science*, Vol. 226, No. 4, p. 378, 2004.
- [7] X. T. Hao, L. W. Tan, K. S. Ong, and F. Zhu, "High-performance low-temperature transparent conducting aluminum doped ZnO thin films and applications", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 287, No. 1, p. 44, 2006.
- [8] R. J. Hong, X. Jiang, G. Heide, B. Szyszka, V. Sittinger, and W. Werner, "Growth behaviours and properties of the ZnO:Al films prepared by reactive mid-frequency magnetron sputtering", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 249, No. 3-4, p. 461, 2003.
- [9] C. Huh, K. S. Lee, E. J. Kang, and S. J. Park, "Improved light-output and electrical performance of InGaN-based light-emitting diode by microroughening of the p-GaN surface", *J. Appl. Phys.*, Vol. 93, No. 11, p. 9383, 2003.
- [10] T. Fujii, Y. Gao, R. Sharma, E. L. Hu, S. P. DenBaars, and S. Nakamura, "Increase in the extraction efficiency of GaN-based light-emitting diodes via surface roughening", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 6, p. 855, 2004.
- [11] 김경민, 진은미, 김덕규, 박춘배, "Al₂O₃ 함량에 따른 bulk형 AZO의 구조적 특성", *한국전기전자재료학회 2006춘계학술대회논문집*, p. 51, 2006.
- [12] 김경민, 김덕규, 오상현, 박춘배, "LED 적용을 위한 AZO 투명전도 박막의 표면 texture 구조분석", *한국전기전자재료학회 2006하계학술대회논문집*, p. 103, 2006.
- [13] T. Tsuji and M. Hirohashi, "Influence of oxygen partial pressure on transparency and conductivity of RF sputtered Al-doped ZnO thin films", *Applied Surface Science*, Vol. 157, No. 1-2, p. 47, 2000.
- [14] V. Gupta and A. Mansingh, "Influence of postdeposition annealing on the structural and optical properties of sputtered zinc oxide film", *J. Appl. Phys.*, Vol. 80, No. 2, p. 1063, 1996.
- [15] 유인성, 소순진, 박춘배, "기판의 결정구조에 따른 RF 스퍼터링 ZnO 박막의 성장과 미세구조분석", *전기전자재료학회논문지*, 19권, 5호, p. 461, 2006.
- [16] G. J. Fang, D. Li, and B. L. Yao, "Influence of post-deposition annealing on the properties of transparent conductive nanocrystalline ZAO thin films prepared by RF magnetron sputtering with highly conductive ceramic target", *Thin Solid films*, Vol. 418, No. 2, p. 156, 2002.