

기판 온도에 따른 수소화된 Al-doped ZnO 박막의 특성 변화

탁성주 · 강민구 · 이승훈* · 김원목* · 임희진 · 김동환†

고려대학교 신소재공학과

*한국과학기술연구원 재료연구부 박막재료연구센터

Effect of Growth Temperature on the Properties of Hydrogenation Al-doped ZnO Films

Sung Ju Tark, Min Gu Kang, Seung Hoon Lee*, Won Mok Kim*, Hee-Jin Lim and Donghwan Kim†

Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

*Thin Film Materials Research Center, Division of Materials, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

(2007년 9월 27일 접수 : 2007년 11월 12일 채택)

Abstract This study examined the effect of growth temperature on the electrical and optical properties of hydrogenated Al-doped zinc oxide (AZO:H) thin films deposited by rf magnetron sputtering using a ceramic target (98 wt.% ZnO, 2 wt.% Al₂O₃). Various AZO films on glass were prepared by changing the substrate temperature from room temperature to 200°C. It was shown that intentionally incorporated hydrogen plays an important role on the electrical properties of AZO : H films by increasing free carrier concentration. As a result, in the 2% H₂ addition at the growth temperature of 150°C, resistivity of $3.21 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, mobility of $21.9 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, electric charge carrier concentration of $9.35 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ was obtained. The AZO : H films show a hexagonal wurtzite structure preferentially oriented in the (002) crystallographic direction.

Key words Al-doped ZnO, Rf Magnetron sputter, TCO, Hydrogenated.

1. 서 론

재생 에너지에 대한 관심의 증대와 함께 에너지원으로서의 태양 전지 개발 및 자연 친화적 소자로 각광받고 있는 조명용 LED 개발에 대한 관심 증대와 더불어 이러한 광학 소자에 다양하게 응용 될 수 있는 투명 전도 산화막에 대한 연구가 최근 활발해 지고 있다. 현재 가장 널리 사용되고 있는 투명 산화 전도막 재료는 고가의 In 을 사용한 ITO (In_{2-x}Sn_xO₃) 이지만, 비싼 가격과 In 의 부족 현상으로 새로운 투명 전도 산화막에 대한 관심이 증대되고 있다. 현재 ITO 를 대체할 수 있는 가장 우수한 산화막으로는 ZnO 가 널리 연구되고 있다. ZnO 는 ITO 와 비슷한 전기적, 광학적 특성을 가지면서도 원료물질의 생산단가가 낮고 플라즈마에 대한 우수한 내구성을 가지며, 저온 공정을 실현할 수 있는 장점을 갖는다. 또한 환원성 분위기에서 화학적 안정성이 우수하며, 고온에서의 열적 안정성 및 독성이 없는 원소로 구성되어 있기 때문에 새로운 투명 전극 재료로써 활발히

연구되고 있다.¹⁻³⁾ 그러나 불순물이 첨가되지 않은 ZnO 박막은 대기 중에 장시간 노출 시 산소의 영향으로 Zn 와 O 의 화학양론비 변화에 따라 전기적 성질의 변화가 발생하고, 고온분위기에서 안정하지 못한 단점을 가지고 있다.⁴⁾ 이러한 문제를 해결하기 위하여 Al, In, Ga, B 등의 불순물을 사용하여 전기 전도도를 높이고 대기중에서도 안정한 ZnO 박막을 제조하기 위한 연구가 진행되고 있다.⁵⁾

한편 Chris. G. Van de Walle 은 수소가 ZnO 박막에 있어서 shallow donor 로 작용하여 n 형 전도를 보인다는 이론적인 모델을 제시하였다.⁶⁻⁷⁾ 일반적으로 수소는 defect passivation 역할을 하는 것으로 알려져 있으나, 치환형 수소는 n 형 반도체에서 acceptor 인 H 로 p 형 반도체에서는 donor인 H⁺ 로 반도체의 전도도에 반하는 역할을 하게 된다. 그러나 ZnO 에서의 치환형 수소는 H⁻ 의 formation 에너지가 BC₁ bond 센터에서 -1.84 eV의 formation 에너지를 갖는 H⁺ 보다 1 eV정도 크기 때문에 수소가 안정한 shallow donor 역할을 한다. 따라서 Al, B, Ga 등의 3족 원소와 hydrogen co-doping을 통해 전기 전도도를 향상시킨다고 보고하였다.⁷⁾

본 연구에서는 예비 실험을 통해 $4.98 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은 비저항과 가시광 영역에서 평균 85% 이상의 광투

†Corresponding author

E-Mail : solar@korea.ac.kr (D. Kim)

과도를 갖는 수소 유량비 2 vol.% 조건에서 rf 마그네트론 스퍼터링 법으로 Al 이 2 wt.% 첨가된 세라믹 타겟을 이용하여 AZO:H 박막을 증착하고, 기판 성장 온도에 따른 구조, 전기적 변화와 대기 중에서의 열화특성 및 실시간 열특성 등을 분석하여 투명전극으로서의 적합성을 조사하였다.

2. 실험 방법

알루미늄으로 도핑된 ZnO 박막(ZnO:Al, Al-doped zinc oxide, AZO)을 0.5 mm 두께의 코닝(Eagle 2000) 유리 기판 위에 rf 마그네트론 스퍼터링법으로 증착하였다. 타겟과 기판과의 거리는 50 mm 로 고정하였으며, 균일한 증착을 위해서 기판 홀더를 8 rpm 의 속도로 회전시키며 증착 하였다. 스퍼터링 가스로는 5N 의 순수한 아르곤 가스와 10% 의 수소를 아르곤과 혼합한 가스를 사용하였으며, 전체가스 유량은 20 sccm 으로 유지시키고 순수한 아르곤 가스와 10% 의 수소를 포함한 혼합 가스의 개별 유량을 조절하여 $H_2/(Ar+H_2)$ 의 유량비가 2% 인 수소화된 AZO 박막 (AZO:H) 을 제작하였다. 증착 전 기판의 유기물을 제거하기 위해 트라이클로로틸렌(trichloro-ethylene), 아세톤, 메탄올에 각각 3 분씩 초음파 세척기를 이용하여 세척하였으며, 초정정수(deionized water; DI) 로 10회 세척하였다. AZO 박막 증착에는 Al 이 2 wt.% 첨가된 ZnO:Al(98:2 wt%, 99.99% purity; korea, SMC Inc) 타겟을 사용하였다. 증착압력 1.2×10^{-3} torr 에서 불순물을 제거하기 위해 10분간 pre-sputtering 을 하였다. 박막 증착은 기판온도에 따른 AZO:H 박막의 특성 분석을 위해 rf 세기는 50 W, 수소유량비는 2% 로 고정하였으며, 기판온도를 상온~200°C 로 변화시키며 제작하였다. 기판온도 증가에 따른 박막 증착 속도는 5~4.5 nm/min 였으며, AZO:H 박막의 두께는 300 nm 로 유지하였다.

박막의 결정성과 우선 배향성의 정도를 분석하기 위해서 X-선 분석(x-ray diffractometer: Rigaku, model No. D/Max-2A)를 이용하여 2θ 가 $25^\circ \sim 60^\circ$ 범위에서 측정하였고, 박막의 전기적 특성은 Hall 계수 측정 장치와 4-point probe 방법을 이용하여 분석하였으며 6,000 G 의 자기장을 시편에 인가하여 Van der Pauw 방법으로 전기 전도도와 Hall 계수를 측정하여 캐리어의 농도, 이동도와 비저항을 구하였다. TCO 박막의 실시간 열특성 평가는 자체 제작된 hot probe system (HPS)을 사용하여 측정하였다. HPS 는 Pt probe 를 사용하여 10^{-4} Pa 대의 진공도를 얻을 수 있다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 수소 유량비 2%, rf 세기 50 W 및 증착압

력 1.2 mtorr 조건에서 기판온도를 상온~200°C 로 변화시키며 성장시킨 AZO:H 박막에 대한 XRD 분석 결과를 보여주고 있다. AZO:H 박막은 증착 조건별로 (002) 방향으로 배향된 육방정 구조를 보였으며, 결정이 기판에 수직하게 성장되었음을 확인할 수 있다. 또한 기판 온도가 올라갈수록 반치폭(Full Width at Half Maximum: FWHM) 값은 낮아졌다. 이 결과 기판온도가 낮으면 AZO 박막의 성장에 필요한 에너지가 충분히 공급되지 않으며, 기판온도가 증가 할수록 결정성장에 필요한 열 에너지가 증가하고, 기판 표면 원자의 이동도가 증가하여 에너지적으로 안정한 위치로 원자가 자리 잡을 수 있기 때문에 결정학적 특성이 개선된 것으로 생각된다.

Scherrer 식⁸⁾ 을 이용하여 결정립의 크기를 계산한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 기판온도가 증가 할수록 결정립의 크기가 증가하는 경향을 관찰할 수 있었고, 약 32.7~38.7 nm 범위에서 분포되었다. 기판온도의 증가에 따라 결정립의 크기가 증가하고, (002)방향에서 FWHM 값

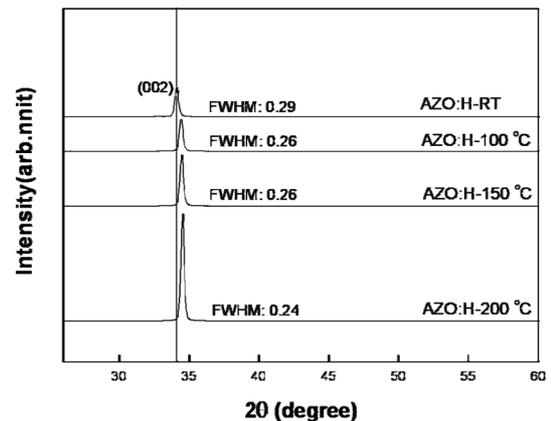


Fig. 1. XRD diffraction patterns of AZO:H thin films with variations of substrate temperatures at the H_2 flow ratio of 2%.

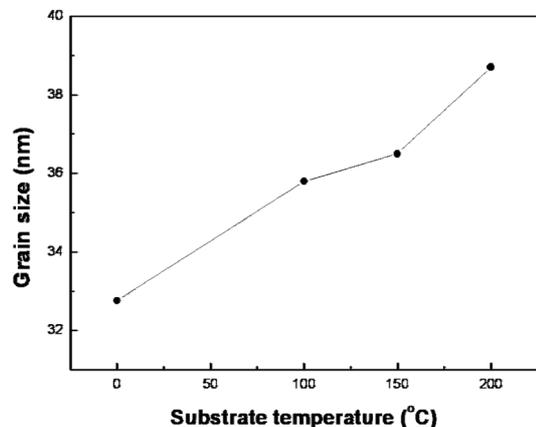


Fig. 2. Grain size of the hydrogenated AZO films prepared at different substrate temperatures.

이 감소하는 것으로 보아 AZO:H 박막의 *c*-축 결정배 향성이 증가함을 알 수 있었다.

Figure 3는 XRD 분석을 통해 기판온도에 따른 AZO:H 박막의 stress 와 격자상수 변화를 나타낸 것이다. 일반적인 ZnO 박막은 결정성장 과정에서 Zn 침입형 원자나 산소 공공과 같은 결함들을 결정내에 포함하게 되어 Zn 와 O 의 비율이 1:1 을 벗어나는 비화학양론적 구조를 가지게 되며, 또한 도핑의 영향으로 인한 격자의 변형으로 인하여 (002)피크의 2θ 값은 앞, 뒤로 이동하게 된다.⁹⁾ (002)피크 위치의 이동은 박막 내의 응력으로 인한 격자의 수축, 팽창을 원인으로 볼 수 있는데 bulk ZnO 의 (002) 피크에 대한 실험적으로 제작된 AZO:H 박막의 X-선 회절 피크의 이동 정도를 이용하여 biaxial strain 모델로부터 박막 내의 응력을 계산할 수 있다.^{9,10)} 기판에 수직인 *c*-축 방향의 strain 은 다음 식으로 표현된다.

$$\varepsilon = \frac{(c_{film} - c_{bulk})}{c_{bulk}} \quad (1)$$

이때, strain free ZnO 의 격자상수 c_{bulk} 의 값은 5.210 이다. 따라서 박막의 stress (σ_{film})는 식 2와 같이 계산할 수 있다.

$$\sigma_{film} = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \cdot \varepsilon = -453.6 \times 10^9 \cdot \varepsilon \quad (2)$$

여기서 탄성계수 C_{ij} 는 $C_{11}=209.7$ Gpa, $C_{12}=121.1$ Gpa, $C_{33}=210.9$ Gpa, $C_{13}=105.1$ Gpa 이다. 식 3을 이용하여 면간 거리 *d*를 얻을 수 있고, ZnO는 육방정계의 구조를 갖고 있으므로 식 4를 이용하여 격자상수 *c* 를 계산할 수 있다.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

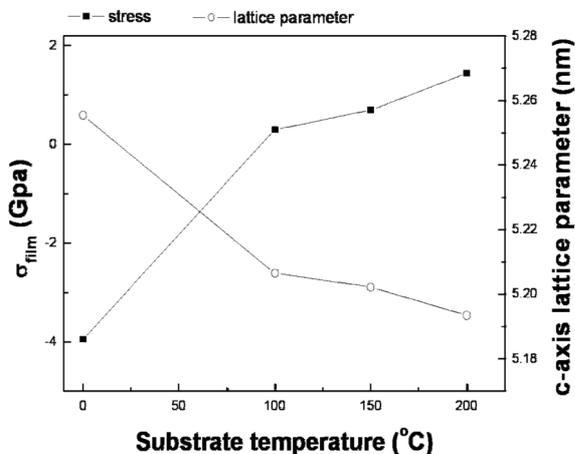


Fig. 3. Residual stress and lattice parameter of AZO:H films as a function of substrate temperatures at the H₂ flow ratio of 2%.

$$\frac{1}{d} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{1}{c^2} \quad (4)$$

이 결과 상온에서 증착한 AZO:H 박막은 strain-free 격자상수 ($c_{bulk} = 5.210$) 보다 큰 격자상수를 가졌으며, 기판온도가 증가할수록 격자상수 값은 c_{bulk} 보다 작은 5.255~5.191 의 분포를 가지며 줄어드는 계산 결과를 얻었다. 따라서 상온에서 성장시킨 AZO:H 박막은 결정이 bulk ZnO 에 비하여 박막에 수직한 방향으로 인장되어 있는 압축응력(compressive stress) 을 받고 있음을 의미하며, 기판온도가 증가 할수록 수평한 방향으로 인장되어 있는 인장응력(tensile stress) 을 받고 있음을 알 수 있다. 이 결과로 Figure 1에서 확인 할 수 있듯이 기판온도가 증가 할수록 (002)피크의 위치가 높은 각으로 이동하는 것을 설명 할 수 있다. AZO:H 박막의 격자 상수가 기판 온도가 높을수록 감소하는 이유는 격자 내에 침입형 원자로 존재하던 Al 원자가 열적 에너지의 공급으로 인하여 Zn²⁺ 이온이 위치하는 격자공간에 치환되기 때문인 것으로 판단된다.

Figure 4는 기판온도에 따른 AZO:H 박막의 비저항 및 전하 운반자 농도, 그리고 Hall 이동도 값을 나타낸 것이다. 상온에서 증착한 경우 $4.98 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항 값을 나타내고 있으며, 박막 제작 시 기판온도가 150°C 일 때 $3.21 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 가장 낮은 비저항 값을 나타내었다. 이 결과는 기판온도 상승에 따른 *c*-축 방향을 갖는 AZO:H 박막의 결정화가 촉진되어 입방정계에서의 불순물 산란이 감소하였으며, 박막성장 시 주입된 수소들이 산소 공공 자리에 치환되어 들어가서 비저항의 감소와 이동도가 증가되는 것으로 생각된다. 또한 Figure 2에서 알 수 있듯이 압축응력의 감소에 따른 격자의 왜곡의 감소로도 설명 할 수 있다. 기판온도가 증가할수록 낮은 비저항 값을 갖는 것은 Al₂O₃(2 wt%) 의 첨가로 인해 Zn²⁺ 이온 자리에 Al³⁺ 이온이 치환되거나 Al 이 침

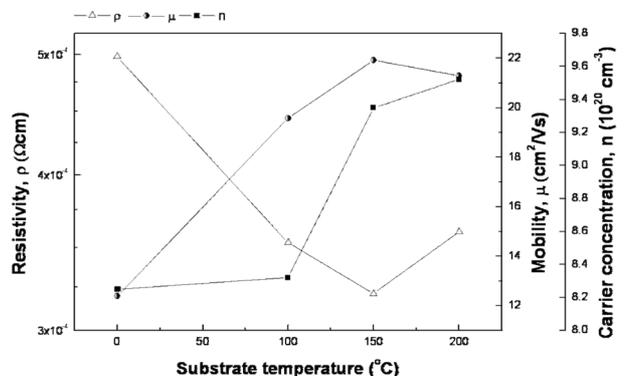


Fig. 4. Resistivity ρ, hall mobility μ, and carrier concentration n of AZO film at different substrate temperatures.

입형 위치에 존재하면서 발생하는 전하 운반자의 증가와,¹¹⁾ 수소가 도핑됨으로써 산소와 결합해 OH⁻ 기를 만들어 산소공공의 증가에 따른 전하운반자의 농도 증가를 가져오고, 수소가 Zn- 산소공공 결합 사이에 침입하여 shallow donor 로 것으로 설명 할 수 있다.^{6,7,12)} 또한 기판온도 100°C 까지는 결정성 향상에 따른 이동도의 증가 효과가 크고, 150°C 부터는 침입형 Al 원자와 OH⁻ 기의 증가에 따른 전하운반자의 농도 증가효과를 가져오는 것을 관찰 할 수 있다.

앞서 언급했듯이 ZnO 박막은 박막 성장시 비화학양론 (nonstoichiometry) 적 구조를 가지며, 대기중의 산소는 native dopant 로 작용했던 산소 vacancy 자리에 들어가거나 interstitial Zn 원자와 결합하게 되어 자유 전자의 농도를 감소시키게 된다. 이로 인하여 ZnO의 표면과 grain boundary 에는 공간 전하층이 형성되며 전하의 이동을 방해하는 에너지 장벽을 형성하게 된다. 따라서 전하 이동도가 낮아져 투명전극으로서의 특성을 저하시키게 된다. 상온에서 증착한 AZO 박막과 기판온도를 상온~200°C 로 증가시키며 증착한 AZO:H 박막의 대기 중 노출시간에 따른 면저항 변화를 Figure 5에 나타내었다. AZO:H 박막은 기판온도에 무관하게 높은 안정성을 보여주지만 수소화 되지 않은 AZO 박막의 경우 대기 중 노출시간에 따라 면저항이 점차 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이로부터 AZO 박막내로 결합된 수소원자는 박막 표면에서 산소의 흡착을 제한함을 알 수 있다.

Figure 6은 hot probe system (HPS) 을 이용하여 기판온도에 따라 AZO:H 박막을 대기 중에서 가열 및 냉각시키면서 실시간으로 면저항의 변화를 측정된 결과이다. 승온은 분당 10°C 로 실시하였으며, 500°C 에서 1시간 유지시킨 후 자연냉각을 시키는 방식으로 테스트 하였다. Probe 와 박막간의 접촉저항 때문에 초기저항이 실

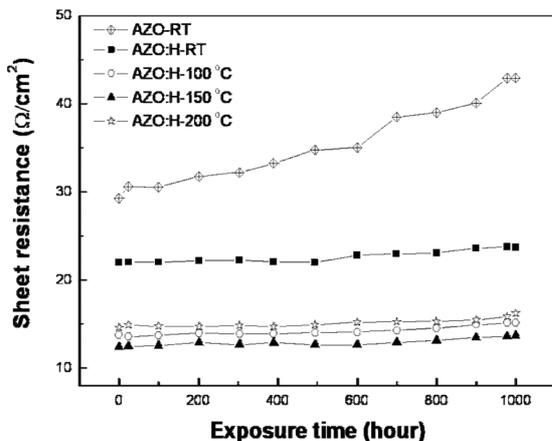


Fig. 5. Sheet resistance as a function of exposure time for AZO and AZO:H films prepared at various substrate temperatures.

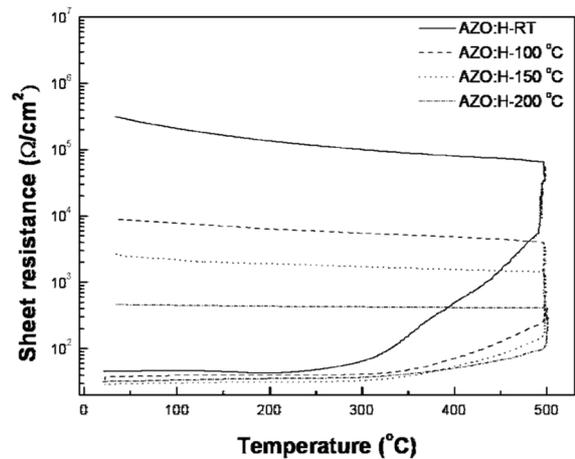


Fig. 6. Sheet resistance change of AZO:H films with respect to heat treatment temperature in air.

제 면저항 보다 크게 나오기는 하였으나 전반적으로 테스트된 시편의 전기적 특성 변화를 잘 보여주고 있다. 상온에서 증착된 AZO:H 박막의 경우 가열 초기부터 약 250°C 까지는 저항이 비교적 서서히 증가하다가 250°C 이후 급격히 증가하는 경향을 보인다. 반면 박막 성장 시 기판온도가 증가 할수록 고온에서 완만한 저항 증가를 보인다. 또한 500°C 에서 1시간 유지 시킨 후 냉각기간에 저항 증가 폭도 작았다. 결과적으로 기판 온도가 높을수록 박막의 저항 변화폭이 작았으며 고온에서 안정하다고 생각되며, 이러한 결과는 소자 제작 시 수반되는 고온공정에 따른 박막의 열화 특성을 파악 할 수 있다.

4. 결 론

수소 유량비 2 vol.% 조건에서 rf 마그네트론 스퍼터링 법으로 코닝 (Eagle 2000) 유리 기판 위에 Al 이 2 wt.% 첨가된 AZO:H 박막을 증착하고, 기판온도에 따른 구조, 전기 및 광학적 변화와 대기중에서의 열화특성 및 실시간 열특성 등을 분석하였다. 기판온도 150°C에서 증착한 AZO:H 박막의 경우 $3.21 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은 비저항과 $21.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 이동도, $9.35 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 의 전하 운반자 농도를 얻을 수 있었다. 또한 기판온도가 증가 할수록 박막의 압축응력이 감소되어 결정성이 향상되었으며, 수소원자의 첨가로 인해 전기적 특성의 향상과 대기 중 AZO 박막의 열화 억제 효과를 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 신재생에너지 기술개발 사업 (2004-N-PV12-P-07-0-000) 과 고려대학교 교내 특별연구비에 의해 수행 되었습니다.

참 고 문 헌

1. A. Yamada, W. W. Wenas, and M. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1152 (1991).
2. M. Mizuhashi, Y. Goto and K. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 2053 (1988).
3. W. S. Lan, and S. J. Fonash, *J. Electron. Mater.*, **16**, 141 (1987).
4. B. O. Park, K. H. Ko, and J. H. Lee, *J. Cyst. Growth*, **247**, 119 (2003).
5. S. B. Majumder, M. Jain, P. S. Dobal, and R. S. Katiyar, *Mater. Sci. and Eng.*, **B 103**, 16 (2003).
6. C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1012 (2000).
7. C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, *Nature*, **423**, 626 (2003).
8. J. O. Barends, D. J. Leary, and A. G. Jordan, *J. Electrochem. Soc.*, **7**, 1636 (1980).
9. M. Chen, Z. L. Pei, X. Wang, C. Sun, L. S. Wen, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19**(3), 963 (2001).
10. M. K. Puchert, P. Y. Timbrell, and R. N. Lamb, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**(4), 2220 (1996).
11. K. H. Kim, K. C. Park and D. Y. Ma, *J. Appl. Phys.*, **81**, 7764 (1997).
12. A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.*, **B 61**, 15019 (2000).