

# 산소 유량비 변화에 따른 Al 도핑된 ZnO 박막의 구조 및 광학적 특성

손영국<sup>1</sup> · 황동현<sup>1</sup> · 조신호<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>부산대학교 공과대학 재료공학부, 부산 609-735

<sup>2</sup>신라대학교 공과대학 전자재료공학과, 부산 617-736

(2007년 6월 28일 받음)

라디오파 마그네트론 스퍼터링 방법으로 유리 기판 위에 Al 도핑된 ZnO (AZO) 박막을 성장시켰다. 증착시 스퍼터링 가스로 사용하는 산소 유량비의 변화에 따른 AZO 박막의 특성을 X-선 회절법, 원자 주사 현미경, 홀 효과 측정법으로 조사하였다. 증착 온도 400°C에서 산소 유량비 0%로 증착된 AZO 박막은 가장 큰 c-축 우선 배향성과 최저의 비저항값  $6.9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 을 나타내었다. 산소 유량비가 증가함에 따라 ZnO (002)면의 회절 피크의 세기는 실질적으로 감소하는 경향을 보였다. 또한, 산소 유량비가 감소함에 따라 전하 운반자의 농도와 홀 이동도는 증가하였으나, 전기 비저항은 감소하였다.

**주제어** : 알루미늄 도핑된 ZnO 박막, 라디오파 마그네트론 스퍼터링, 산소 유량비

## I. 서 론

ZnO는 상온에서 3.37 eV의 넓은 밴드갭을 갖는 직접 전이형 II-VI족 화합물 반도체로써, 산소 빈자리 또는 격자 내 Zn 원자의 내부 격자 결합에 의하여 불순물이 첨가되지 않은 상태에서도 n형의 전도성을 나타내는 물질로 알려져 있다 [1]. ZnO는 60 meV의 큰 엑시톤 결합 에너지를 가지고 있어서 결합 에너지가 28 meV인 GaN 보다 고효율의 청색/자외선 LED 소자와 자외선 레이저의 재료로서 주목 받고 있다 [2]. 지금까지 널리 사용되어온 투명 전도막의 재료는 ITO ( $\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ )로써, 광학적 특성과 전기적 성질이 우수하지만, 원료 물질인 In의 생산 단가가 높고 플라즈마에 노출되는 경우에 열화로 인하여 특성이 변하는 문제점이 있다. 이에 반하여, ZnO는 적외선과 가시광 영역에서 높은 투과성과 전기 전도성을 나타내며 플라즈마에 대한 내구성이 우수하고, 낮은 온도에서 공정이 가능하며, 원료 가격이 비교적 저렴한 장점을 갖고 있어서 대면적 디스플레이의 투명 전극과 윈도우용 재료 영역에서 ITO를 대체할 잠재력을 갖고 있다.

ZnO 박막을 성장하기 위한 증착 방법으로는 졸겔법 (sol-gel method) [3], 펄스 레이저 증착법 (pulsed laser deposition) [4], 유기금속화학기상증착법 (metalorganic chemical vapor deposition) [5], 스퍼터링 (sputtering) 증착법 [6]이 광범위하게 사용되고 있다. 이 중에서, 라디

오파 마그네트론 스퍼터링 (radio-frequency magnetron sputtering)은 비교적 장치가 간단하여 경제적이며, 박막의 물성 조절이 쉽고, 대면적 증착이 용이한 장점을 갖고 있다. 따라서, 본 연구에서는 이 증착법을 사용하였다.

최근에 광소자에 대한 연구가 활발해지면서 ZnO의 광학적 특성 연구, p형 ZnO 박막의 성장 방법과 비저항값이 낮고 투과성이 양호한 투명 전극의 제조 방법에 관한 연구가 주류를 이루고 있다. Kang 등 [7]은 펄스 레이저 증착법을 사용하여 사파이어 기판 위에 Ag가 도핑된 p형의 ZnO를 성장시켰다. 그들은 증착 온도에 따라 박막의 전도성이 절연체, p형, n형으로 분리되어 나타나며, 특히, p형의 반도체가 되는 매우 좁은 온도 영역이 존재함을 제안하였다. Lin 등 [8]은 라디오파 스퍼터링 방법을 사용하여 50-300W의 파워를 변화시키면서 불순물을 도핑하지 않은 ZnO 박막을 성장시켜 그것의 광학 및 전기적 특성을 조사하였다. 청색과 녹색 발광은 산소 빈자리 깊은 준위와 관련되며, 노란색 발광은 전도대에서 역셉터로 전이하면서 방출이 발생한다고 주장하였다. 일반적으로, 불순물이 첨가되지 않은 ZnO 박막이 대기 중에 장시간 노출되면 산소의 영향으로 표면과 결정립계에 과다한 산소 흡착이 발생하여 시간이 경과함에 따라 박막의 비저항값이 급격히 커지는 전기적 특성의 변화 때문에 실제 전극으로 응용하기에는 상당한 문제가 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 연구에서는 Al이 불순물로 도핑된 AZO 물질을 타겟으로

\*책임저자 : [전자우편] scho@silla.ac.kr

사용하였고, 스퍼터링 가스로는 산소 (O<sub>2</sub>)와 아르곤 (Ar)의 혼합 가스량을 조절하여 산소 유량비의 변화에 따른 AZO 박막의 특성 변화를 관찰하여 높은 투과성과 전기전도도를 갖는 양질의 AZO 박막을 성장하였다.

## II. 실험 방법

본 실험에서는 직경 2인치, 두께 1/4인치인 AZO (Al: 2 wt%) 타겟을 사용하였고, 라디오파 마그네트론 스퍼터링 방법으로 유리 기판 위에 AZO 박막을 성장시켰다. 진공조는 로터리 펌프와 터보 펌프를 사용하여 초기 진공도를  $4 \times 10^{-6}$  Torr로 배기하였고, 스퍼터링 가스로는 산소와 아르곤의 혼합 가스량에 대한 산소의 유량비 (O<sub>2</sub>/Ar+O<sub>2</sub>)를 0%, 10%, 30%, 50%로 조절하여 공급하였다. 이때 공급되는 Ar과 O<sub>2</sub> 가스량은 각각 독립적인 유량 제어기 (mass flow controller)로 조절되었다. 기판은 두께가 0.5mm이고, 넓이가 10mm×10mm인 코닝 유리 (Corning 7059)를 사용하였으며, 기판을 시편 고정대에 장착하기 직전에 표면의 유기물을 제거하기 위하여 아세톤, 메탄올의 순서로 각각 10분 동안 초음파 세척하였다. 그 후에, 증류수로 세척하고 질소 가스로 습기를 제거한 후에, 진공조에 장착하였다. 타겟과 기판 사이의 간격은 예비 실험을 통하여 최적의 조건인 4 cm로 고정하였고, 증착 온도를 400°C에 고정하여 증착하였다. 타겟 표면의 이물질을 제거하기 위하여 20분 동안 예비 스퍼터링을 수행한 다음에 본 스퍼터링을 수행하였다.

성장된 AZO 박막의 두께는  $\alpha$ -step 측정기 (Dektak 3030)를 사용하여 측정하였는데, 증착된 박막의 두께는 약 400nm이었다. 박막의 구조적 특성을 분석하기 위하여 X-선 회절 (X-ray diffraction: XRD) 측정을 수행하였으며, 박막의 광학적 특성은 자외선-가시광 분광계 (UV-VIS spectrophotometer)를 사용하여 파장 300-1100nm 영역에서 광투과도를 측정하였다. 이 측정 결과를 사용하여 광학적 밴드갭 에너지를 계산하였다. 원자 주사 현미경 (atomic force microscope: AFM)으로 박막의 미세 표면 상태를 3차원 형상으로 관측하였으며, 박막의 전기적 특성은 van der Pauw 방법을 이용하는 Hall 측정 장비를 사용하여 박막의 비저항, 전하 운반자의 농도, 홀 이동도를 측정하였다.

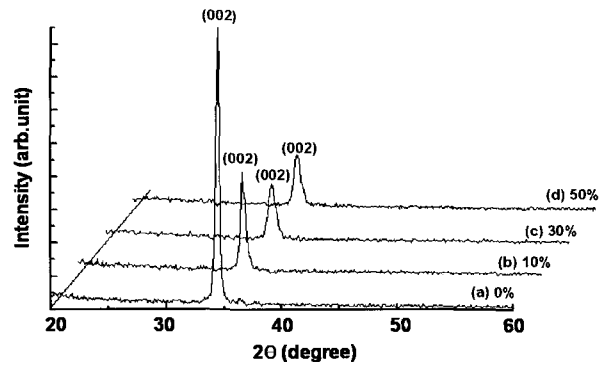


Fig. 1. XRD patterns of AZO thin films deposited at several oxygen flow ratios with (a) 0%, (b) 10%, (c) 30%, and (d) 50%.

## III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 서로 다른 산소 유량비로 성장된 AZO 박막에 대한 X선 회절 분석의 결과를 나타낸 것이다. 모든 AZO 박막의 (002)면 회절 피크의 2 $\theta$ 값은 표준 ZnO 결정(34.45°)과 거의 일치하여 기판에 수직인 c-축 우선 배향성과 육방 우르자이트 (hexagonal wurzite) 결정 구조로 성장되었음을 확인할 수 있었다 [9]. 산소 유량비가 0%에서 50%로 증가함에 따라, (002)면 회절 피크의 상대적인 세기는 점차적으로 감소하는 경향을 보였으며, 아르곤 가스만을 스퍼터링 가스로 사용하여 성장시킨 박막의 경우에 (002)면 피크의 상대적인 강도는 급격히 증가하였고, 피크 모양도 매우 날카로워서 더욱 치밀한 구조로 성장됨을 알 수 있었다. 이것은 산소를 스퍼터링 가스로 유입하지 않고 성장시킨 AZO 박막의 결정학적 특성은 향상됨을 의미한다. 한편, 산소 유량비가 증가함에 따라 박막에 더 많은 산소가 흡수되어 결정내에 존재하는 산소 빈자리의 위치를 차지함으로써, 이 결과로 산소 빈자리의 수가 감소하여 박막이 더욱 화학양론적 (stoichiometric)으로 되어 XRD 피크의 세기가 감소하는 것으로 사료된다.

Fig. 2는 산소 유량비 변화에 따른 AZO 박막의 경우에 표면 조직의 AFM 관찰 결과를 나타낸 것이다. 산소 유량비 0%로 증착된 박막의 경우에, RMS 표면 거칠기의 값은 9.8nm이었고, 산소 유량비가 각각 10%, 30%, 50%로 증가함에 따라 표면 거칠기의 값은 1.9nm, 2.7nm, 2.2nm로 측정되었다. 이 사실로부터, 증착시 산소 가스를 투입하면 표면 거칠기의 값이 현저히 감소함을 관찰할 수 있었다. 모

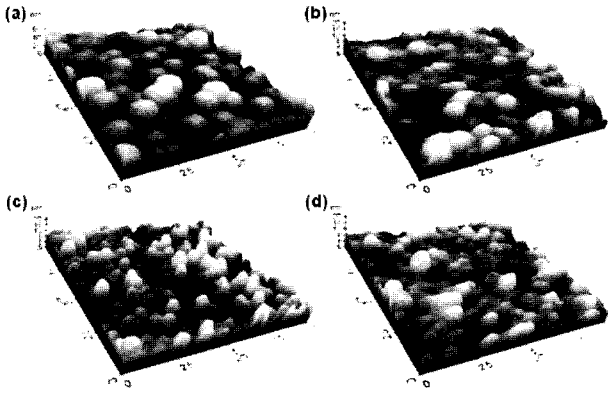


Fig. 2. AFM surface images of AZO thin films deposited at several oxygen flow ratios with (a) 0%, (b) 10%, (c) 30%, and (d) 50%.

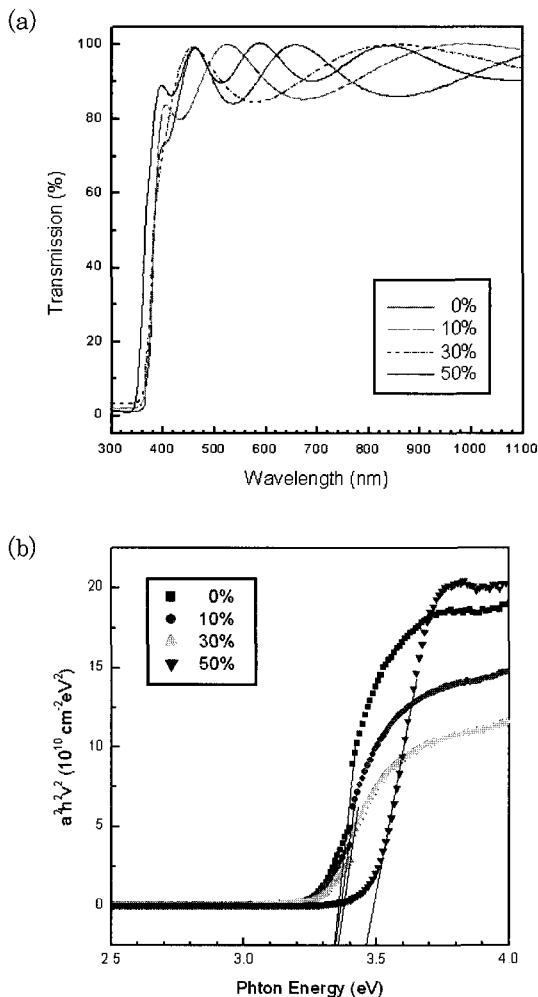


Fig. 3. (a) Transmittance spectra and (b) optical band gap for the AZO thin films grown at various oxygen flow ratios.

든 박막에 형성된 결정 입자의 크기를 살펴보면, 산소 유량

비 0%로 성장된 박막이 가장 큰 40.8nm의 크기로 성장되었고, 산소 가스를 투입함에 따라 그 크기는 큰 폭으로 감소하여 산소 유량비가 10%, 30%, 50%로 증가할 때, 결정 입자의 크기는 각각 10.1nm, 9.5nm, 8.9nm로 감소하였다. 이것은 증착시 산소 유량비의 변화가 결정 입자의 크기와 표면 거칠기의 값에 영향을 미치는 중요한 변수라는 사실을 입증한다.

Fig. 3(a)와 (b)는 서로 다른 산소 유량비로 성장된 AZO 박막의 광학 투과 스펙트럼과 이 데이터를 이용하여 계산한 밴드갭 에너지를 각각 나타낸 것이다. 산소 유량비의 변화에 관계없이, 파장 영역 300-1100nm에서 모든 AZO 박막의 평균 투과율은 90% 이상이었다. 이때, 투과 스펙트럼에서 관측되는 진동은 박막과 기판에서 반사되는 입사 빔의 간섭 현상에 의해 형성되는 간섭무늬이며, 이것은 증착된 모든 AZO 박막과 유리 기판 사이의 경계면이 광학적으로 미끄러운 평면으로 되어 있음을 의미한다. 특히, 산소 유량비 0%에서 성장된 박막의 경우에 평균 투과율은 94%로 최대값을 나타내었다. 이것은 XRD와 AFM 측정에서 보듯이, 산소 유량비가 0%일 때 결정 낱알의 크기 분포가 비교적 균일하며 미세 틈의 형성이 작아서 결정성이 양호한 결과이며, 투과 스펙트럼 측정 때 입사 빔이 박막 내부에 존재하는 미세 틈과 산란되는 확률이 작아서 가시광 영역에서 우수한 투과 특성을 나타내는 것으로 사료된다.

AZO 박막의 밴드갭 에너지에 대응되는 파장 340nm 부근에서는 강한 광흡수 현상으로 인하여 박막의 투과율이 현저히 감소하였으며, 산소 유량비가 증가함에 따라 파장의 흡수단 (absorption edge)이 단파장 (blueshift) 쪽으로 이동하였다. 일반적으로, 투과율의 감소는 결정 낱알의 불균일성과 점 결함의 존재로 인하여 발생하는 강한 산란과 흡수에 의한 것으로 판단된다. 이 결과는 Tan 등 [10]이 제시한 성장 온도가 증가함에 따라 흡수단이 단파장으로 이동하는 것과 유사하였다.

AZO 박막의 광학 밴드갭 에너지는 Fig. 3(a)에 나타난 투과 스펙트럼의 측정 결과를 이용하여 결정할 수 있다. 광학 흡수 계수  $\alpha$ 는 투과율  $T$ 와 반사율  $R$ 로 표현하면,  $T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d)$ 으로 나타낼 수 있다 [11]. 여기서  $d$ 는 박막의 두께를 나타낸다. 흡수단 근처에서 반사율은 무시할 정도로 작기 때문에 투과율은  $T = \exp(-\alpha d)$ 으로 쓸 수 있고, 이 식의 양변에 자연로그를 취하여 계산하면, 흡수 계수  $\alpha$ 는

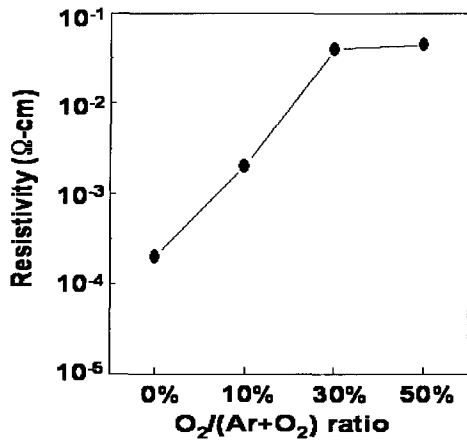


Fig. 4. Electrical resistivity of AZO thin films deposited at several oxygen flow ratios.

$$\alpha = \ln(1/T)/d \quad (1)$$

으로 나타낼 수 있다. 본 연구에 사용된 모든 AZO 박막의 두께  $d$ 는 400nm 이었다. 한편, 박막의 광학 밴드갭 에너지는 Tauc 모델을 사용하여 높은 흡수 영역에서 결정할 수 있다 [11]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

여기서  $A$ 는 반도체 물질과 관련되는 상수,  $h\nu$ 는 입사 광자 (photon)의 에너지,  $E_g$ 는 광학 밴드갭 에너지를 나타낸다. 직접 전이형 반도체의 경우에  $n = 1/2$  혹은  $2/3$ 으로 주어지나, ZnO 박막의 경우에는  $n = 1/2$  값이 밴드단 영역에서 잘 맞추는 곡선으로 알려져 있으므로 이 값을 선택하였다. Fig. 3(b)는 입사 광자의 에너지  $h\nu$ 를  $x$ 축,  $(\alpha h\nu)^2$ 의 값을  $y$ 축으로 선택하여 실험 데이터를 나타낸 것이다. 광학 밴드갭 에너지  $E_g$  값은 Fig. 3(b)에서 급격히 증가하는 흡수단 영역의 데이터 값을 가장 잘 맞추는 선을  $x$ 축인 광자 에너지  $h\nu$ 로 그어서  $x$ 축과 만나는 점으로 구할 수 있다. 산소 유량비 0%로 성장된 박막의 경우에 밴드갭 에너지는 3.34 eV 이었고, 산소 유량비가 각각 10%, 30%, 50%로 증가함에 따라 밴드갭 에너지는 3.35, 3.36, 3.46 eV으로 증가하였다. 이것은 스퍼터링 증착시 라디오파 파워가 증가함에 따라 광학 밴드갭 에너지가 증가하는 보고와 일치하였다 [12].

Fig. 4는 산소 유량비 변화에 따른 AZO 박막의 전기 비저항값을 나타낸 것이다. 산소 유량비 0%로 성장된 박막의

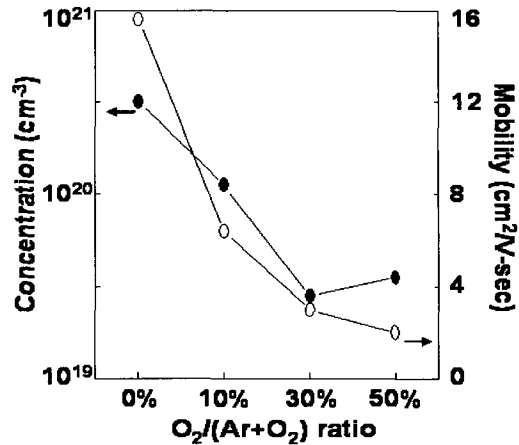


Fig. 5. Carrier concentration and hall mobility of AZO thin films deposited at several oxygen flow ratios.

비저항 값은  $6.9 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  이었으며, 산소 유량비가 각각 10%, 30%, 50%로 증가함에 따라 박막의 비저항 값은 각각  $7.7 \times 10^{-3}$ ,  $4.4 \times 10^{-2}$ ,  $4.9 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ 으로 증가하는 경향을 보였다. Fig. 5는 Hall 측정 장치를 사용하여 측정한 전하 운반자의 농도와 홀 이동도를 나타낸 것이다. 순수한 아르곤 가스만을 스퍼터링 가스로 사용하여 증착한 AZO 박막의 경우에 전하 운반자의 농도와 홀 이동도는 각각  $5.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ,  $16 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$  이었다. 산소 유량비가 점점 증가함에 따라 전하 운반자의 농도와 홀 이동도는 점차적으로 감소하였다. 이것은 산소 유량비가 큰 경우에 박막의 비저항  $\rho$  값이 크기 때문에 전하 운반자의 농도  $n$ 와 홀 이동도  $\mu$ 의 값이 감소하는 일반적인 관계,  $\rho = 1/en\mu$ 와 같은 결과를 제공한다. 측정된 데이터에서는 전하 운반자의 농도  $n$  증가율이 홀 이동도의 증가율에 비해 크기 때문에, 전하 운반자의 농도 증가가 비저항을 낮추는 주요한 원인으로 작용한 것으로 사료된다.

#### IV. 결 론

산소 유량비를 각각 0%, 10%, 30%, 50%로 변화시키면서 양질의 AZO 박막을 유리 기판 위에 성장시켰다. 성장된 박막의 평균 투과율은 90% 이상이었으며, 비저항 값은  $4.9 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$  이하이었다. X선 회절 분석 결과, 모든 AZO 박막은 기판에 수직인  $c$ 축 방향으로 우선 배향 성장된 것으로 나타났고, 산소 유량비 0%에서 성장된 AZO 박막의 회절 피크의 세기가 최대이었고, 박막 성장시 산소 유

량비가 결정 낱알과 표면 거칠기의 크기에 영향을 미치는 중요한 변수임을 확인할 수 있었다. 파장 300–1100 nm 영역에서 광투과 스펙트럼을 측정된 결과, 산소 유량비 0%에서 성장된 시편의 경우에 최대 평균 투과율 94%를 얻었으며, Tauc의 모델을 사용하여 광학 밴드갭 에너지를 계산하였다. 박막의 전기적 특성의 경우에, 산소 유량비 0%에서 성장된 AZO 박막은  $6.9 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 의 최소 비저항 값과  $5.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 의 최대 전하 운반자의 농도를 나타내었다.

### 참고문헌

- [1] H. M. Cheng, K. F. Lin, H. C. Hsu, and W. F. Hsieh, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 261909 (2006).
- [2] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3270 (1998).
- [3] S. Bandyopadhyay, G. K. Paul, and S. K. Sen, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **71**, 103 (2002).
- [4] Y. Liu and J. Lian, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 3727 (2007).
- [5] W. Z. Xu, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, L. P. Zhu, B. H. Zhao, L. Jiang, J. G. Lu, H. P. He, and S. B. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 173506 (2006).
- [6] I. S. Kim, S. H. Jeong, S. S. Kim, and B. T. Lee, *Semicond. Sci. Technol.* **19**, L29 (2004).
- [7] H. S. Kang, G. H. Kim, D. L. Kim, H. W. Chang, B. D. Ahn, and Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 181103 (2006).
- [8] Y. J. Lin, C. L. Tsai, Y. M. Lu, and C. J. Liu, *J. Appl. Phys.* **99**, 093501 (2006).
- [9] J. G. Lu, Z. Z. Ye, J. Y. Huang, L. P. Zhu, and B. H. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 063110 (2006).
- [10] S. T. Tan, X. M. Sun, X. H. Zhang, S. J. Chua, B. J. Chen, and C. C. Teo, *J. Appl. Phys.* **100**, 033502 (2006).
- [11] F. Yakuphanoglu, M. Sekerci, and O. F. Ozturk, *Opt. Comm.* **239**, 275 (2004).
- [12] K. Prabakar, C. Kim, and C. Lee, *Cryst. Res. Technol.* **40**, 1150 (2005).

## Effects of Oxygen Flow Ratio on the Structural and Optical Properties of Al-doped ZnO Thin Films

Young-Gook Son<sup>1</sup>, Dong-Hyun Hwang<sup>1</sup> and Shinho Cho<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>*School of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735*

<sup>2</sup>*Department of Electronic Materials Engineering, Silla University, Busan 617-736*

(Received June 28, 2007)

Al-doped ZnO (AZO) thin films were grown on glass substrates by radio-frequency magnetron sputtering. The effects of oxygen flow ratio, which was used for a sputtering gas, on the AZO thin films were investigated by using the X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), and Hall effects measurement. The AZO thin film, deposited with oxygen flow ratio of 0% at the growth temperature of 400°C, showed a strongly c-axis preferred orientation and the lowest resistivity of  $6.9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ . The ZnO (002) diffraction peak indicated a tendency to decrease substantially with increasing the oxygen flow ratio. Furthermore, as the oxygen flow ratio was decreased, the carrier concentration and the hall mobility were increased, but the electrical resistivity was decreased.

Keywords : Al-doped ZnO thin film, RF magnetron sputtering, Oxygen flow ratio

\* [E-mail] scho@silla.ac.kr